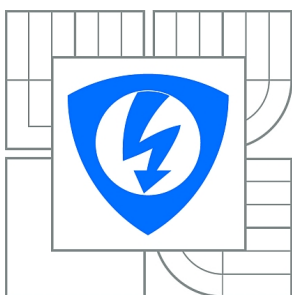




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

NEPLATINOVÉ KATALYZÁTORY PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY S IONTOMĚNIČOVOU MEMBRÁNOU

NONPLATINUM CATALYSTS FOR POLYMER EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MICHAL TALÁBA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, Ph.D.

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Michal Talába

ID: 146976

Ročník: 3

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Neplatínové katalyzátory pro palivové články s iontoměničovou membránou

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou palivových článků s polymerními elektrolyty (PEMFC). Vypracujte podrobnou rešerši o přípravě a použití katalyzátorů v takových článcích. Zaměřte se na neplatínové katalyzátory a zvláště na katalyzátory na bázi oxidu manganického (MnO_x). Seznamte se se základními elektrochemickými metodami používanými pro charakterizaci katalyzátorů i s metodami testování palivových článků. Připravte sadu katalyzátorů na bázi MnO_x , změřte jejich katalytickou aktivitu a výsledky porovnejte s platínovým katalyzátorem. Sestavte funkční palivový článek s připravenými katalyzátory, změřte jeho výkonové parametry a výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Termín zadání: 10.2.2014

Termín odevzdání: 5.6.2014

Vedoucí práce: doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Táto práca prináša prehľad o neplatinových katalyzátoroch, alkalických membránach a metódach na vyhodnocovanie katalytickej aktivity.

Práca sa zaoberá skúmaním neplatinových katalyzátorov na báze MnO_2 , s prímiesou dopantov, meraním ich vlastností pomocou metódy cyklickej voltametrie s využitím teórie hydrodynamiky. Prevedený je tiež test katalytických materiálov v palivovom článku na PVA membráne.

Výstupom práce je zhodnotenie meraní pomocou voltametrických metód a meraní v palivovom článku. Taktiež je prevedené vzájomné porovnanie týchto druhov merania

Kľúčové slová

Palivový článok, katalyzátor, MnO_2 , oxid manganičitý, alkalické membrány, voltametria, RDE

Abstract

This work brings a study about non-platinum catalysts, alkaline membranes and methods that interprets catalytic activity.

Work deals with a research on non-platinum catalysts based on MnO_2 with addition of support substances, measuring of their properties using cyclic voltammetry and hydrodynamics theory. Also a fuel cell measurement of catalytic materials on PVA membrane is executed.

The outcome of this work is evaluation of voltammetry and fuel cell measurements. The results of all methods are compared too.

Keywords

Fuel cell, catalyst, MnO_2 , manganese oxide, alkaline membranes, voltammetry, RDE

TALÁBA, M. Neplatinové katalyzátory pro palivové články s iontoměničovou membránou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 55 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Neplatinové katalyzátory pro palivové články s iontoměničovou membránou, jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PodĎakovanie

Ďakujem vedúcemu mojej bakalárskej práce, doc. Ing. Vítězslavovi Novákovi, Ph.D. za podporu, vedenie a cenné rady pri spracovávaní tejto práce. Tiež ďakujem Ing. Ladislavovi Chladilovi za odborné rady pri práci v laboratóriu a riešení problémov.

V Brne dňa

.....

(podpis autora)

OBSAH

ÚVOD	7
1 PRINCÍP ČINNOSTI PALIVOVÝCH ČLÁNKOV	8
2 KATALYZÁTORY PALIVOVÝCH ČLÁNKOV	9
2.1 KATALYZÁTORY PRE ANÓDU	9
2.1.1 <i>Karbidy kovov</i>	9
2.1.2 <i>Zliatiny paládia</i>	10
2.1.3 <i>Oxidy perovskitu</i>	11
2.1.4 <i>Raneyho nikel</i>	11
2.2 KATALYZÁTORY PRE KATÓDU	12
2.2.1 <i>Makrocyclické zlúčeniny prechodných kovov</i>	12
2.2.1.1 Aktívne miesta	12
2.2.1.2 Podporný podkladový materiál	13
2.2.1.3 Podmienky opracovania	13
2.2.1.4 Zhrnutie makrocyclických zlúčenín	13
2.2.2 <i>Nitridy kovov</i>	14
2.2.3 <i>Oxidy kovov</i>	14
2.2.4 <i>Oxidy mangánu</i>	14
2.3 ZHRNUTIE KATALYZÁTOROV	17
3 MEMBRÁNY PRE ALKALICKÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY	19
3.1 PREKRÝVAJÚCA SA SIEŤ POLYMÉROV	19
3.2 HOMOGÉNNE MEMBRÁNY	20
3.2.1 <i>Polymerizácia alebo polykondenzácia monoméru</i>	20
3.2.2 <i>Modifikácie na predpripravené polymérnej vrstve</i>	20
3.2.3 <i>Modifikácie na polymér</i>	20
3.3 HETEROGÉNNE MEMBRÁNY	21
3.3.1 <i>Hybridné membrány</i>	21
3.3.2 <i>Ion solvating polymers</i>	21
3.3.2.1 PVA membrány	22
4 VOLTAMETRIA	24
4.1 ROTAČNÁ DISKOVÁ ELEKTRODA	26
4.2 KINETICKÉ PARAMETRE	27
4.3 HYDRODYNAMIKA	28
4.3.1 <i>Katalytická aktivita platiny</i>	29
5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	32
5.1 PRÍPRAVA VZORIEK	32

5.1.1	Syntéza katalytických materiálov.....	32
5.1.2	Príprava katalytickej zmesi pre RDE meranie	32
5.1.3	Nanášanie na RDE.....	33
5.1.4	Príprava katalytickej zmesi pre elektródy do palivového článku	33
5.1.5	Nanášanie katalytickej zmesi na elektródy.....	33
5.1.6	Membrána	33
5.1.7	Výroba MEA štruktúry.....	34
5.2	PALIVOVÝ ČLÁNOK	34
5.3	VOLTAMETRICKÉ MERANIE	35
5.4	HYDRODYNAMICKÉ MERANIE	41
5.5	MERANIE V PALIVOVOM ČLÁNKU	43
5.6	POROVNANIE VÝSLEDKOV VOLTAMETRICKÝCH TECHNÍK A MERANIA NA PALIVOVOM ČLÁNKU.....	48
6	ZÁVER	51
7	ZOZNAMY.....	52
7.1	ZOZNAM OBRÁZKOV	52
7.2	ZOZNAM TABULIEK	53
7.3	ZOZNAM SKRATIEK	53
7.4	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	54
7.5	ZOZNAM PRÍLOH.....	55

Úvod

V dnešnej dobe, kedy je čoraz viac kladený dôraz na ekológiu, sa minimálne v automobilovom priemysle začínajú diať revolučné zmeny. Týmto zmenami je postupná elektrifikácia automobilov, či už formou hybridných modelov alebo čisto elektrických vozidiel. Problémom ostáva uskladnenie energie na pohon elektromotorov, ktoré je dnes riešené čisto formou batérií. Ich nedostačujúca kapacita a pomalé dobíjanie ich vylučuje na použitie pre väčšie vzdialenosti. Bolo by výhodné mať vo vozidle zdroj elektrickej energie, ktorý bude na elektrickú energiu premieňať ľahko doplniteľné palivo.

Palivové články sú takýmto zdrojom elektrickej energie, čo ich predurčuje k použitiu v automobilovom priemysle ale aj iných aplikáciách. Ich komerčnému rozšíreniu však zatiaľ bráni najmä ich príliš vysoká cena, spôsobená vysokou cenou katalyzátoru – platinou.

Katalyzátor v palivovom článku je jeho kľúčová súčasť, pričom najlepšie katalytické vlastnosti preukazuje práve platina. Z dôvodu jej malých zásob má veľmi vysokú cenu a pri komerčnom rozšírení palivových článkov by dokonca jej zásoby na Zemi neboli schopné pokryť požadované množstvá.

Preto prebieha sústavný výskum, za účelom nájsť vhodný materiál s podobnými katalytickými vlastnosťami, ktorého bude dostatok, nebude nákladný na výrobu ani získavanie. Jedným z potenciálnych kandidátov na náhradu platiny je aj oxid manganičitý – MnO_2 , ktorým sa budeme zaoberať v nasledujúcej práci.

1 Princíp činnosti palivových článkov

Palivový článok je elektrochemický zdroj energie, teda zariadenie meniace energiu oxidačno-redukčnej chemickej reakcie na elektrickú energiu.

Základné súčasti palivového článku sú:

- Záporná elektróda – anóda
- Elektrolyt
- Kladná elektróda – katóda

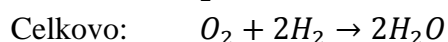
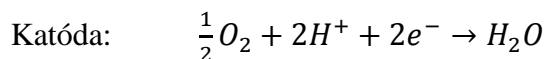
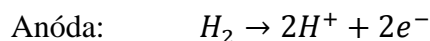
V najjednoduchšom prípade pozostáva palivový článok z dvoch elektród oddelenými elektrolytom. Anóda produkuje elektróny oxidačnou reakciou s palivom, katóda elektróny adsorbuje a redukuje ich s oxidačným činidlom. [1]

V súčasnej dobe existuje mnoho typov palivových článkov, ktoré sa v základe delia podľa prevádzkovej teploty alebo podľa typu použitého elektrolytu. Do skupiny nízkoteplotných palivových článkov, ktorými sa budeme v našej práci venovať, zaraďujeme:

- Palivové články s polymérnou membránou - PEMFC (proton exchange membrane fuel cell)
- Palivové články s alkalickým elektrolytom - AFC (alkaline fuel cell)

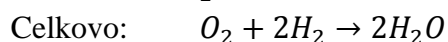
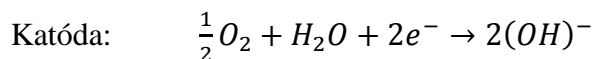
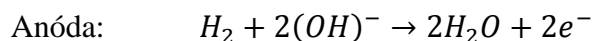
Membrána v PEMFC prepúšťa protóny vodíku, ktorým bol na anóde oxidáciou s katalyzátorom odobratý elektrón. Po prechode protónu membránou a odobratého elektrónu vodivým spojením na katódu sa tieto elementy zlúčia s kyslíkom za vzniku vody.

Reakcie na elektródach:



Membrána AFC prepúšťa hydroxylové anióny OH^- . Kyslík prichádzajúci na katódu reaguje za pomoci katalyzátora s vodou a voľnými elektrónmi, za vzniku OH^- . Po prechode membránou hydroxylový anión reaguje s protónom vodíka za vzniku vody. [2]

Reakcie na elektródach:



Reakcie vodíka a kyslíka na elektródach sú urýchľované pomocou katalyzátorov. Tie sú neoddeliteľnou súčasťou palivového článku a ich vlastnosti sú pre jeho správnu funkciu mimoriadne dôležité.

2 Katalyzátory palivových článkov

Súčasný moderný palivový článok PEMFC využíva katalyzátory založené na katalytických schopnostiach platiny, ako na anóde, tak aj na katóde. Na to aby sa technológia palivových článkov stala atraktívnou a konkurencie schopnou medzi inými technológiami na konverziu energie, musia sa radikálne znížiť náklady na použité materiály. Podľa predpokladov je potrebné približne päťnásobné zníženie množstva platiny na komercializovanie automobilov so zdrojom energie vo forme palivových článkov. Avšak, keby sme v dnešnej dobe nahradili pohonný systém všetkých 1,5 miliardy áut na svete palivovými článkami o výkone 75kW, spotreba platiny (1mg/W) by bola viac než 110000 ton. Celosvetové rezervy platiny činia približne 28000 ton. Aby teda boli palivové články ako pohon automobilov do budúcnosti vôbec prijateľné, je potreba výrazne znížiť, alebo nahradiť platinu ako katalyzátor. Existuje viacero metód, ako tento cieľ dosiahnuť:

- Zníženie množstva platiny takzvanými core-shell časticami, obsahujúcimi neušľachtilý kov v jadre a tenkým filmom platiny na povrchu.
- Vytvorenie materiálu s veľmi nízkym obsahom ušľachtilého kovu, ktorý bude stále spĺňať výkonové požiadavky. V súčasnej dobe sa pracuje na nanoštruktúrnych technológiách a na zvýšení rozptylu ušľachtilého kovu na elektródach, zapríčiňujúcimi zlepšenie transportu v aktívnej vrstve.
- Použitie lacného a menej aktívneho katalyzátora vo väčších množstvách.

Neplatinové katalyzátory sú použiteľné pri všetkých troch metódach. Slúžia aj ako podporný materiál pre platinu, ktorej obsah môže byť tým pádom menší, ale aj samotné majú katalytické vlastnosti, niektoré približujúce sa vlastnostiam platiny. Nie sú ale natoľko univerzálne, preto nemožno jeden materiál použiť pre oxidáciu vodíka aj redukciu kyslíka. Znamená to, že neplatinové katalyzátory môžeme rozdeliť do dvoch hlavných skupín, a to katalyzátory pre anódu a katalyzátory pre katódu. [3] [4]

2.1 Katalyzátory pre anódu

2.1.1 Karbidy kovov

Karbidy kovov majú podobnú elektronickú štruktúru ako platina, preto preukazujú katalytickú reakciu podobnú platine v množstve reakcií a sú nadmieru výkonné pri použití na anóde palivového článku. Príkladom sú karbidy volfrámu a karbidy molybdénu.

Samotný karbid volfrámu však nepreukazuje stabilnú katalytickú aktivitu, stabilita bola vylepšená syntézou s molybdénom za vzniku volfrám-molybdénového karbidu.

Potenciálne využitie v poslednej dobe preukázali WC filmy, použité ako anódový katalyzátor v DMCF palivových článkoch. Vyznačujú sa svojou stabilitou pri potenciáli pod 0,6 V. Filmy W_2C ale neposkytujú stabilné napätie. Adsorpcia metanolu na WC filmoch spôsobuje rozštiepenie O-H väzby za vzniku CH_3O . Testy potvrdili, že pridanie malého množstva platiny zvyšuje rýchlosť reakcie a urýchľuje tiež disociáciu CH_3O .

Katalytické vlastnosti nanokompozitov karbidov kovu sú veľmi závislé na ich štruktúre a tvare povrchu. Rozdiely v katalytických vlastnostiach sú zapríčinené rozdielmi v adsorpčných schopnostiach, ktoré sú priamo úmerné veľkosti povrchu.

Nanokompozitný materiál $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2/\text{gC}$ (grafit), pripravovaný za použitia výrazne menšieho množstva energie, ako klasická vysokoteplotná syntéza, bol použitý na prípravu $\text{Pt-Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2/\text{gC}$. Tento materiál preukázal skvelé katalytické vlastnosti a stabilitu, vďaka synergickému efektu medzi Pt a $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$. Obsah platiny je menší ako pri komerčných Pt/C katalyzátoroch. Tento materiál je veľmi stabilný, s poklesom polvlnného potenciálu potenciálu 6 mV, v porovnaní s Pt/C a jeho 27 mV poklesom na rovnaký počet cyklov. Okrem iného, nie je badateľný takmer žiadny úbytok aktívnej povrchovej plochy, na rozdiel od 20% úbytku na Pt/C katalyzátore. Z uvedeného vyplýva, že $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2/\text{gC}$ je stabilnejší pri rovnakých testovacích podmienkach. [5]

Ďalším potenciálnym materiálom pre DMFC je modifikovaný karbid volfrámu. Rh/WC, Ni/WC, Au/WC boli pripravené metódou naparovania. Tieto materiály preukázali vysokú katalytickú aktivitu pri štiepení C-O väzieb za vzniku CO a H_2 .

Ako sme mohli zistiť, karbidy kovov sú nie len potenciálne neplatinové katalyzátory, ale aj vhodný podklad pre platínu. Tieto technológie si vyžadujú ďalší výskum na ich konečné použitie a komercializáciu. Medzi aspekty potrebujúce ďalší výskum patrí vyvinutie nového spôsobu prípravy s ohľadom na čo najnižšiu cenu výroby, optimalizovať štruktúru povrchu, zväčšiť celkovú plochu a počet aktívnych látok – karbidov kovu pomocou nanotechnológií dopovania a modifikácie štruktúry. [5]

2.1.2 Zliatiny paládia

Katalyzátory z paládia alebo jeho zliatin, preukázali potenciálne využitie ako náhrada platinových katalyzátorov práve pre svoju vzájomnú podobnosť v rámci výkonnosti, ale aj otravy katalyzátora oxidom uhoľnatým. CO sa dokáže naviazať na niektoré typy katalyzátorov, aj platínu, a tým zastaviť, alebo utlmiť katalytickú aktivitu. Paládium má približne polovičnú trhovú hodnotu oproti platine a existujú tiež väčšie rezervy tejto suroviny. Elektrokatalytická aktivita je spôsobená bifunkčným mechanizmom a mechanizmom ligandového efektu zlúčeniny paládia a kovu. Bifunkčný mechanizmus vyžaduje na svoju činnosť dva typy aktívnych súčastí, jednu na adsorpciu metanolu a disociáciu, druhú na adsorpciu vody a aktiváciu. Ligandový efekt slúži na znižovanie adsorpčnej energie CO.

Zlepšenie katalytickej aktivity bolo dosiahnuté pridaním kovov ako Fe, Mo, Co alebo Ni. Meranie zliatiny PdMo cyklickou voltametriou preukázalo zvýšenie katalytickej aktivity za predpokladu, že nanočastice PdMo/C boli pripravené metódou tepelného rozkladu. Takto pripravený materiál dosahoval aktivitu Pt a preukázal vysokú odolnosť voči „otrave“ metanolom.

Z ďalších možných materiálov bola perspektívna zliatina Pd-Ni nanosená na karbide volfrámu (PdNi/WC). Výkonová hustota tohto materiálu dosahovala 230 mW/cm^2 a nebol badateľný pokles výkonu po 100 hodinách behu.

Tento typ katalyzátorov vyžaduje do budúcnosti zvýšenie prúdovej hustoty a zlepšenie elektrochemickej stability, najmä v zásaditom prostredí DMFC článku pri štiepení C-C väzieb. Ďalším žiaducim vylepšením bude vytvorenie ľahšej metódy syntézy a zmenšenie veľkosti častíc zliatiny Pd-kov. [5]

2.1.3 Oxidy perovskitu

Oxidy perovskitu poskytujú využitie ako katalyzátora na anóde vďaka ich unikátnej štruktúre a vysokej konduktivitě. Tento materiál je rozdelený do dvoch kategórií – ABO_3 a A_2BO_4 , kde A je kov vzácnych zemín (Sc, Y a všetky lantanoidy) a B je prechodný (tranzitný) kov (napr. Co, Fe, Ni, Cu, Ru). Výkon A_2BO_4 môže byť modifikovaný nahradením A alebo B iným kovom. Táto náhrada vzbudí rôznorodé prenosy valenčných elektrónov a môže viesť k zvýšeniu konduktivity a výkonu.

Všeobecne majú oxidy perovskitu široké využitie v zásaditých prostrediach pri oxidácii metanolu a to práve pre ich výnimočnú odolnosť voči korózii, porovnateľnú s ušľachtilými kovmi v kyslom prostredí.

Zásaditý povrch prispieva k adsorpcii metanolu a uvoľňovaniu katiónu H^+ . Výskumy ukazujú, že tieto látky v zásaditom prostredí s vyššie spomenutými vlastnosťami preukazujú značnú katalytickú aktivitu za izbovej teploty. Počas oxidačnej reakcie metanolu, je metanol adsorbovaný na transportný kov s nasledujúcim štiepením väzieb C-H a O-H. Tieto reakcie generujú elektrón a H^+ potrebné na dokončenie oxidácie metanolu za pomoci OH^- . Vysoký obsah kyslíka v oxidoch perovskitu zabezpečuje okamžitú reakciu s uhlíkom za vzniku CO_2 a tým vylučuje tvorbu CO a následnú otravu katalyzátora.

Tieto materiály sú používané aj v kombinácii s platinou a preukázali sa byť vysoko efektívne, s vylepšenou katalytickou aktivitou a stabilitou. Rôzne druhy ABO_3/Pt ponúkajú oveľa nižšiu cenu vďaka menším množstvám platiny (1%, 5%, 10%, a 15% Pt), a ich elektrokatalytická aktivita je porovnateľná s Pt-Ru zliatinou. Dodatočne bolo dokázané, že prúdová hustota ABO_3/Pt s 3 až 5 násobne menším obsahom platiny je porovnateľná s komerčným Pt-Ru katalyzátorom. [5]

2.1.4 Raneyho nikel

Raneyho nikel je špeciálna forma niklu pozostávajúca z oddelených čiastočiek niklu tvoriaca poréznu štruktúru. Je pripravovaný zo zliatiny niklu a hliníka s následným odstránením hliníka rôznymi metódami.

Raneyho nikel sa vyznačuje svojou vysokou katalytickou aktivitou, vďaka veľkému povrchu. Kvôli obsahu vodíka vo svojich štruktúrach sa pri kontakte so vzdušným kyslíkom vznieti. Preto musí byť skladovaný vo vode, alebo v iných roztokoch. [6]

Odstránenie pyroforických vlastností je tiež možné pomocou riadenej pomalej oxidácie a katalytická aktivita je zvýšená žihaním na 300°C vo vodíkovej atmosfére. To predurčuje Raneyho nikel na použitie v alkalických palivových článkoch.

Ďalšie zvýšenie katalytickej aktivity je možné dosiahnuť zmenou z binárneho na ternárny systém pridaním kovového dopantu. Týmto môže byť molybdén, železo alebo titán.

Pri dopovaní titánom pracovali elektródy v palivovom článku pri prúdovej hustote $0,4 \text{ A/cm}^2$, pričom pri preťažení, možnom udržiavať niekoľko hodín, bola prúdová hustota 1 A/cm^2 . [7]

2.2 Katalyzátory pre katódu

2.2.1 Makrocyclické zlúčeniny prechodných kovov

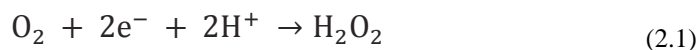
Makrocyclické zlúčeniny prechodných kovov obsahujú phthalocyanín (Pc), triallylamín (TAA), tetramethoxyphenylporphyrín (TMPP), tetraphenylporphyrín (TPP), alebo iné makrocyclické zlúčeniny pozostávajúce z chelátovaných ligandov pomocou iónu transportného kovu. Chelatácia je väzba dvoch alebo viac ligandov pomocou jedného centrálného atómu. Chelátované ligandy môžu byť použité ako kyslíko-redukčné katalyzátory na katóde vo všetkých druhoch prostredia, neutrálnom, kyslom aj zásaditom. Bolo vynaložené veľké úsilie na štúdium týchto materiálov, pretože bola demonštrovaná katalytická reakcia za použitia CoPc, avšak tento materiál nebol príliš stabilný pri použití v nízkotepeltnom palivovom článku. Na základe toho boli vytvorené látky ako Co-porphyrin a CoTAA. Ich katalytickú aktivitu a stabilitu bolo možné zvýšiť tepelným spracovaním PcN_4 -makrocyclickej zlúčeniny (Pc – prechodný kov) pri teplote $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ v inertnom plyne. [8]

Na výslednú katalytickú aktivitu makrocyclických zlúčenín vplývajú tri faktory. Sú nimi aktívne miesta, podmienky opracovania a podporný podkladový materiál. [5]

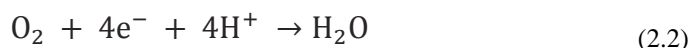
2.2.1.1 Aktívne miesta

Niektoré kovové phthalocyaníny sú schopné katalytickej aktivity. Pre redukčnú reakciu kyslíka sú to v zostupnom poradí $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} \approx \text{Mn}$. Najväčšiu katalytickú aktivitu preukazujú železo a meď, kvôli ich interakcii kov-ligand, s ohľadom na rozdielnú elektrónovú hustotu spôsobenú makrocyclickým efektom. Ako aktívne miesta týchto zlúčenín sú považované PcN -makrocyclické zlúčeniny (Pc – prechodný kov), ako PcN_2 či PcN_4 .

Kovové jadro phthalocyanínu adsorbuje O_2 , čím samo seba oxiduje a kyslík je redukovaný na takzvaný superoxid. Prijatím ďalšieho elektrónu s H^+ kationom vzniká H_2O_2 .



Je však výhodnejšie, keď je katalyzátor schopný štvorelektónovej redukcie s reakciou



Zlúčenina FeTMPP nanosená na uhlíku obsahuje 2 typy aktívnych miest. Molekuly FeTMPP adsorbované na povrchu uhlíku a voľné molekuly FeTMPP. Adsorbované akcelerujú redukciu O_2 na H_2O_2 , voľné realizujú štvorelektrónovú redukciu O_2 na H_2O .

Kombinácia kovu a makrocyclickej zlúčeniny preukázala zvýšenú aktivitu aktívnych miest. Materiál Cobalt-polypyrrole-carbon (Co-PPy-C) nezaznamenal žiaden viditeľný úbytok ani degradáciu po 100 hodinách sústavnej činnosti, pri H_2/O_2 aj H_2 /vzduch palivových článkoch. Kobalt je na polypyrrol viazaný cez väzbu s dusíkom, ktorý je súčasťou zlúčeniny, bez deštrukcie polymérnej štruktúry. Materiál preukázal vynikajúcu prúdovú hustotu a výkonovú hustotu. [5] [2]

2.2.1.2 Podporný podkladový materiál

Podkladový materiál pre vrstvičky katalyzátorov hrá tiež dôležitú úlohu v katalytickej aktivite či stabilite. Výskumy dokazujú, že modifikácia transferu elektrónov medzi podkladom a katalyzátorom ovplyvňuje rýchlosť reakcie a aktivačnú energiu. Tieto materiály môžu podporovať katalyzátor dvoma hlavnými spôsobmi. Štruktúra podkladu dokáže ovplyvniť výslednú stabilitu aktívnych komponentov, synergická podpora generuje nový katalytický prvok, založený na energetickom pôsobení medzi aktívnym kovom a podkladom.

Vhodným podkladovým materiálom je uhlík vo viacerých formách. Uhlíkové nanotrubicе modifikované pthalocynínmi (Pc) napríklad zlepšujú elektrokatalytické vlastnosti makrocyclických zlúčenín transportných kovov. Zlúčeniny FePc alebo CoPc sú schopné previesť štvorelektrónovú redukciu kyslíka za vzniku vody, miesto peroxidu vodíka. V kombinácii s viacstennými uhlíkovými nanotubicami (MWCNT – multi-wall carbon nanotubes) preukázalo CoPc/MWCNT výkonovú hustotu o hodnote 100 mW/cm^2 , čo je porovnateľné so 120 mW/cm^2 pre komerčný Pt/C katalyzátor. FePc/MWCNT dosiało 60 mW/cm^2 za rovnakých podmienok. [5]

2.2.1.3 Podmienky opracovania

Metódy spracovania katalyzátorov na báze makrocyclických zlúčenín môžeme rozdeliť na teplotné a chemické. Je preukázané, že katalytická aktivita aj stabilita môže byť vylepšená tepelným opracovaním. Rozdiely v teplote spracovania vedú k vytvoreniu množstva aktívnych miest. Teplota opracovania sa pohybuje v priemere $400 - 1000^\circ\text{C}$.

Bol tiež preukázaný vplyv chemickej úpravy katalyzátora na jeho vlastnosti. Katalytická aktivita kovových makrocyclických zlúčenín bola vylepšená chemickým spracovaním podkladového materiálu. Boli pridané funkčné skupiny obsahujúce kyslík, ktorý zabezpečuje silné väzby medzi makrocyclickou zlúčeninou a podkladom. Taktiež sa zvýši počet aktívnych miest.

2.2.1.4 Zhrnutie makrocyclických zlúčenín

V celkovom pohľade predstavujú makrocyclické zlúčeniny sľubné hodnoty katalytickej aktivity, ich využívanie ale zatiaľ nie je možné z dôvodu ich ceny. Predovšetkým je to

komplikovaný a nákladný výrobný proces. Pre využitie potenciálu týchto katalyzátorov je do budúcnosti potreba aplikovať nové procesy syntézy (mikrovlny, ultrazvuk, plazma, infračervené žiarenie) na dosiahnutie nanoštruktúr s vysokým elektrochemickým povrchom. Modifikáciou povrchových vlastností dosiahnuť počet aktívnych miest a zvolením nového reakčného prostredia, napríklad iónové kvapaliny, za účelom výroby pri miernejších podmienkach. [5]

2.2.2 Nitridy kovov

Nitridy prechodných kovov sú zlúčeniny obsahujúce atómy dusíku. Pridanie dusíku na grafit alebo pyridín je dôležité pri aktivite redukčnej reakcie. Zlúčenina CoFeN/C pripravená pyrolýzou má podobné katalytické vlastnosti ako platina. Na palivovom článku bola namieraná výkonová hustota 177 mW/cm^2 a potenciál nezaťaženého zdroja $0,97\text{V}$, pričom hodnoty pre Pt činili 196 mW/cm^2 a $1,04\text{V}$. [5]

2.2.3 Oxidy kovov

Oxidy prechodných kovov sú používané hlavne v zásaditých prostrediach, pretože v kyslom prostredí sa rozkladajú a sú nestabilné. Prejavujú sa vynikajúcou katalytickou aktivitou v zostupnom poradí $\text{ZrO}_{2-x} > \text{Co}_3\text{O}_{4-x} > \text{TiO}_{2-x} > \text{SnO}_{2-x} > \text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$. ZrO_{2-x} . Pripravujú sa naprašovaním a sú stabilné. Ich výhodou je nízka cena, ale dosiaľ neboli rozšírené kvôli ich malej konduktivitě. [5]

Medzi túto skupinu patria aj oxidy mangánu, ktorými sa budeme zaoberať v tejto práci.

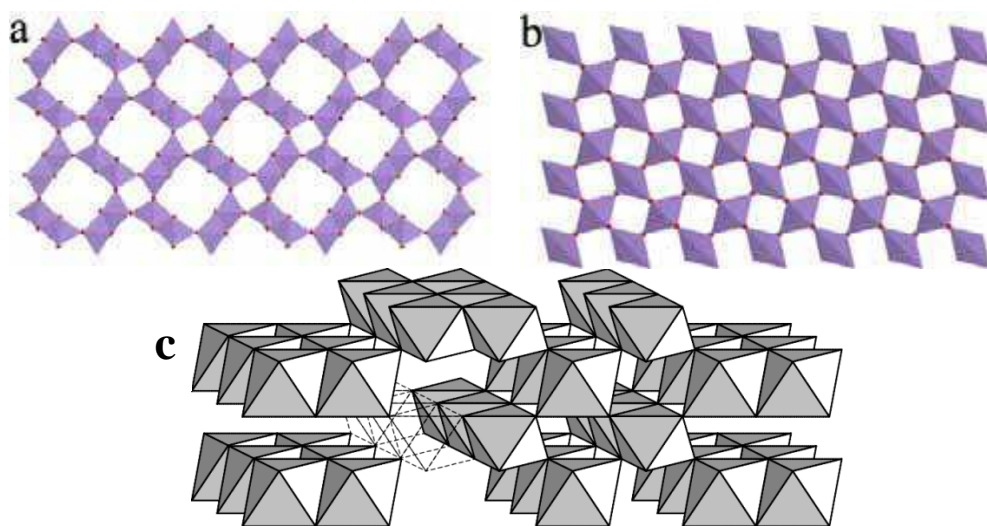
2.2.4 Oxidy mangánu

Mangán je prvok nachádzajúci sa v periodickej tabuľke prvkov v VII.B skupine s protónovým číslom 25. Radí sa tak medzi prechodné kovy, pričom je po železe a titáne najrozšírenejším kovom. Vzhľadom je podobný železu, nemá však feromagnetické vlastnosti a je krehký. Samotný prvok nemá veľké využitie, využívajú sa predovšetkým jeho zlúčeniny. [9]

Katalytickou reakciou pri redukčnej reakcii kyslíka sa vyznačujú oxidy mangánu a to predovšetkým oxid manganičitý- MnO_2 . Je to komplexný a nestechiometrický oxid. Nestechiometria, špecifická pre oxidy prechodných kovov, je jav, pri ktorom nevieme vyjadriť zloženie zlúčeniny pomocou celých čísel z dôvodu vakancií a iných kryštalografických defektov. MnO_2 preto často obsahuje v štruktúre cudzie kationy či molekuly vody. Tie môžu mať vplyv na jeho elektrochemické vlastnosti. MnO_2 sa môže vyskytovať v rôznych modifikáciách kryštálovej mriežky označované ako α , β , γ , δ , λ a ramsdellit. Tieto štruktúry sú zväčša tvorené základnými stavebnými jednotkami: oktaedrami MnO_6 . Na základe literatúry môžeme určiť poradie katalytickej aktivity pri rôznych modifikáciách. $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2$. [10] [11]

Modifikácie α , β , γ sa vyznačujú tunelovou štruktúrou MnO_6 . Miesta v strede tunelu obsadzujú katióny ako Ba^{2+} , K^+ , NH_4^+ alebo anión O^{2-} , ktoré stabilizujú prírodný MnO_2 . δ -modifikácia obsahuje vrstvenú štruktúru, λ trojdimenzionálnu štruktúru. [12] [13]

Štruktúra rôznych modifikácií MnO_2 je zobrazená na Obrázok 1.

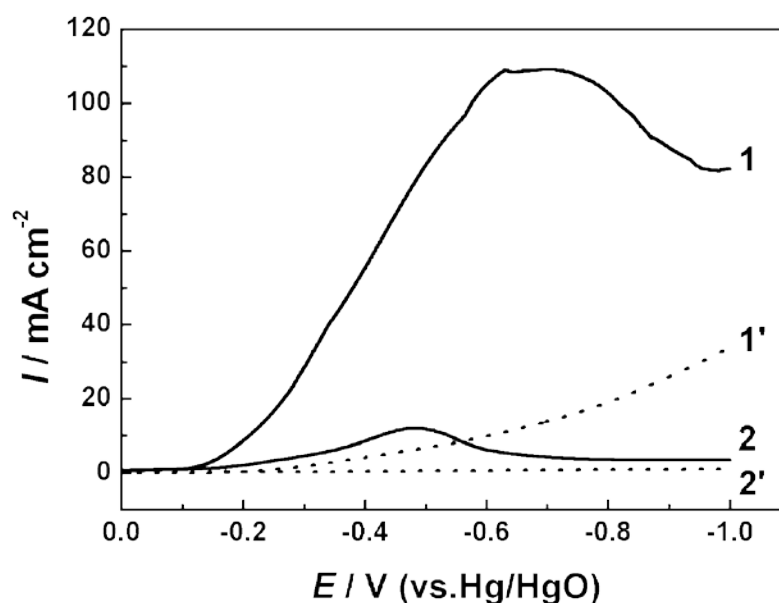
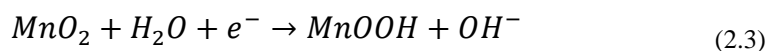


Obrázok 1: a) Štruktúra α - MnO_2 s dvojíťmi väzbami MnO_6 , b) štruktúra β - MnO_2 s jednoduchými väzbami MnO_6
c) štruktúra γ - MnO_2 [10] [14]

Katalytická aktivita rôznych štruktúr oxidov mangánu bola zisťovaná experimentálne. Bral sa ohľad na kryštalografickú mriežku ale aj na morfológiu materiálu. V jednom z experimentov boli pripravené viaceré vzorky α a β modifikácie, oxidáciou prekursoru MnSO_4 oxidačným činidlom KMnO_4 . Každá vzorka bola vytvorená iným pomerom týchto látok. Vznikli oxidy rôznych štruktúr a morfológií. α - MnO_2 modifikácia obsahovala dve morfológie, s nanotyčinkami navzájom prepojenými na ich koncoch alebo v stredoch, druhú s nanotyčinkami bez vzájomného prepojenia. Prepojenia výrazne ovplyvnili celkový povrch materiálu. V štruktúre bol prítomný kation K^+ z dôvodu stabilizácie. Spolu s β modifikáciou boli tieto vzorky podrobené voltametrickým meraniam v rôznych elektrolytoch. Výsledky ukázali, že najlepšiu katalytickú aktivitu mal α - MnO_2 s povrchom nespojených tyčiniek. Experimenty tým dokázali, že pri katalytických aktivitách veľmi závisí nie len na kryštalografickej štruktúre ale aj morfológii povrchu. Väčší povrch dovoľuje implementovať viac aktívnych miest, čo má za následok zvýšenú katalytickú aktivitu. [13]

Predpokladalo sa, že katalytická aktivita MnO_2 pri redukcii kyslíka je dôsledkom katalytického rozkladu iónov peroxidu vodíka, ktorý vzniká ako medzistupeň redukcie kyslíka. Z tejto teórie však nebolo celkom jasné, ako MnO_2 interaguje s kyslíkom počas celej sekvencie reakcií redukcie kyslíka. MnO_2 má v alkalickom prostredí redukčný potenciál blízky potenciálu kyslíka a môže sa začať redukovať skôr alebo počas redukcie kyslíka. [15]

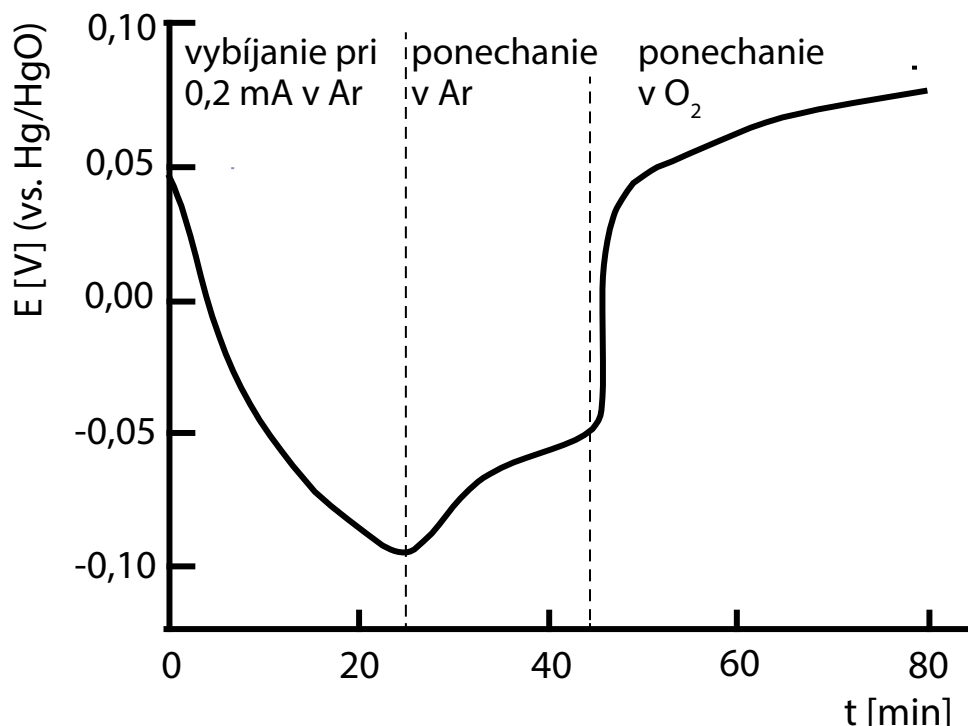
Vlastná redukcia MnO_2 bola experimentálne dokázaná testovaním elektródy pomocou voltametrie s prístupom vzduchu a v argónovej atmosfére. Pre porovnanie bola pridaná uhlíková elektróda. Na Obrázok 2 môžeme vidieť voltametrické priebehy testovaných elektród. Pík na MnO_2 v argónovej atmosfére a tiež vo vzduchu je svojim tvarom a polohou podobný elektrochemickej redukcii MnO_2 . Tento jav nasvedčuje tomu, že elektrochemická redukcia MnO_2 prebieha počas redukcie kyslíka. Pravdepodobná rovnica tejto reakcie je zobrazená v rovnici (2.3). [15]



Obrázok 2: Lineárny voltamogram MnO_2 (—) a grafitovej (····) elektródy v 6 M roztoku KOH s prístupom vzduchu (1) alebo argónu (2) [15]

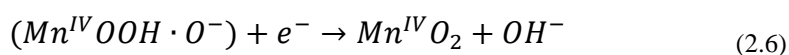
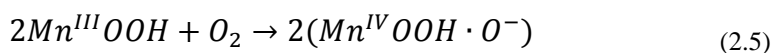
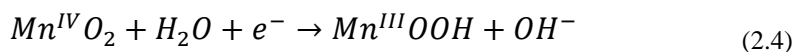
Redukcia MnO_2 môže prebiehať len na povrchu, pričom štruktúra a morfológia materiálu sa príliš nemenia. Rozdiely v katalytickej aktivite pre rôzne kryštalografické mriežky by mali byť spôsobené rozdielnou povrchovou koncentráciou Mn^{3+} iónov. Ióny Mn^{3+} , produkty redukcie (vybíjania) MnO_2 vid' (2.3), sú ľahko oxidovateľné. Redukcia kyslíka môže prebiehať oxidáciou Mn^{3+} . [15] [11]

Plne vybitá elektróda je schopná sa po prísune kyslíka plne obnoviť. Tento jav bol experimentálne dokázaný umiestnením a vybitím elektródy v argóne. Prísunom kyslíka nastal rapidný vzostup potenciálu na elektróde a oxidácia MnOOH . Tento priebeh môžeme vidieť na Obrázok 3.



Obrázok 3: Potenciál MnO₂ pri vybíjaní v argónovej atmosfére a oxidácii v kyslíkovej atmosfére [15]

Z uvedeného vyplýva, že redukcia kyslíka na katalyzátore prebieha pomocou vybíjajúcich vlastností katalyzátora, teda pomocou chemickej oxidácie kationu Mn³⁺ a nie dvojelektrónovou redukciou s peroxidom vodíka. Reakcie prebiehajú pomocou nasledovných rovníc. [15]



Jav vybíjania MnO₂ je nazývaný tiež bifunkčný mechanizmus. Jeho nesporná výhoda spočíva v nezastavení celkového procesu reakcií na palivovom článku pri nedostatku kyslíku. Oxid manganičitý je možné dopovať rôznymi prvkami, ktoré majú markantný vplyv na jeho vlastnosti, ako aktivitu či stabilitu. Aj kvôli bifunkčnému mechanizmu, aj kvôli nízkej výrobnéj cene a jednoduchej príprave, aj kvôli dobrej katalytickej aktivite je tento materiál veľmi zaujímavý pre ďalšie štúdium a štúdium využitia v palivových článkoch.

2.3 Zhrnutie katalyzátorov

V oblasti neplatinových katalyzátorov bol za posledné desaťročie badateľný veľký pokrok. Avšak materiály, ktoré majú potenciál nahradiť platínu, sú stále pripravované pomerne zložitými a nákladnými metódami, alebo nedosahujú požadovanú katalytickú aktivitu či

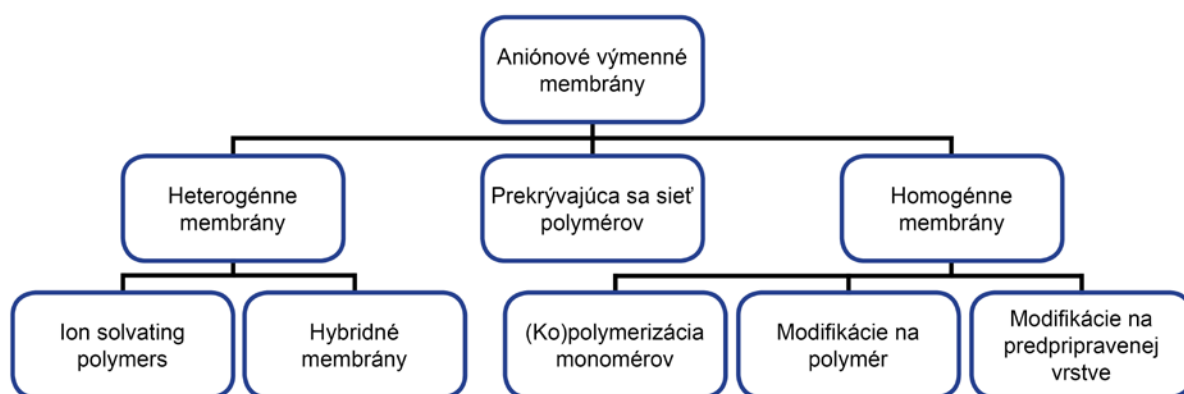
stabilitu. Na základe toho bude potrebné vytvoriť nové postupy prípravy týchto materiálov a taktiež je potrebný výskum na stále zlepšovanie týchto aj iných materiálov. Výskum by sa mal zamerať na:

- Dosiahnutie nanometrových rozmerov metódami s nízkou spotrebou energie. Tieto metódy dovoľia lepšie pochopenie katalytických vlastností materiálu a otvoria dvere aj úplne novým neplatinovým katalyzátorom.
- Využitie nových uhlíkových štruktúr, ktorých unikátne vlastnosti zabezpečia zvýšený transfer elektrónov, efektívny prístup reaktantov ku katalyzátoru a iné.
- Optimalizácia výrobných procesov, aby pri nízkych teplotách bola dosiahnuteľná výroba s veľkým počtom aktívnych miest, vysokým rozptylom a malými veľkosťami častíc.

3 Membrány pre alkalické palivové články

Alkalické membrány majú v porovnaní s kyslými membránami PEMFC článku nespornú výhodu v možnosti využitia katalyzátorov z neušľachtilých kovov, ktoré by inak kyslá membrána zničila. V dnešnej dobe prebieha výskum na nájdenie vhodnej alternatívy pre PEMFC, pričom sľubným projektom sa stávajú alkalické palivové články AFC (alkaline fuel cell) s polymérnou aniónovou membránou AEM (anion exchange membrane). Vďaka väčšej dynamike redukčnej reakcie kyslíka na katóde dovoľujú použitie menšieho množstva katalyzátoru z ušľachtilého kovu, alebo použitie katalyzátoru z neušľachtilého kovu.

Problémom AFC pri použití pôvodného elektrolytu, KOH, bola jeho interakcia s oxidom uhľitým. CO_2 reagovalo s KOH za vzniku K_2CO_3 , čo viedlo k poklesu počtu dostupných hydroxilových iónov na anóde, teda znižovaniu konduktivity. Okrem toho K_2CO_3 upchávalo poréznu elektródu, čím spôsobovalo ďalší negatívny vplyv na celkové vlastnosti palivového článku. Na katódu sa teda nemohol privádzať vzduch, ale čistý kyslík. Túto negatívnu vlastnosť by mali membrány eliminovať. Vďaka väčšej dynamike redukčnej reakcie kyslíka na katóde tiež dovoľujú použitie menšieho množstva katalyzátoru a sú v priemere lacnejšie ako PEM. Základné schematické rozdelenie membrán môžeme vidieť na Obrázok 4. [16]



Obrázok 4: Základné rozdelenie alkalických membrán pre palivové články [17]

3.1 Prekrývajúca sa sieť polymérov

Interpenetrating polymer network (IPN) je kombináciou dvoch polymérov spojených bez kovalentnej väzby. Majú skvelé elektrochemické a mechanické vlastnosti, jeden polymér zabezpečuje mechanické, chemické a teplotné vlastnosti, druhý zabezpečuje konduktivitu na transport aniónov.

IPN však postupne strácajú konduktivitu a výmennú kapacitu. To z nich robí nevhodných kandidátov na membrány pre AFC. [17]

3.2 Homogénne membrány

Homogénne membrány pozostávajú výhradne z materiálu prenášajúceho anióny. Ich stabilita je závislá na type alkalického prostredia, ale aj na teplote. Podľa druhu výroby môžu byť rozdelené do troch skupín.

- Polymerizácia alebo polykondenzácia monoméru
- Modifikácie na predpripravenej polymérnej vrstve
- Modifikácie na polymér

3.2.1 Polymerizácia alebo polykondenzácia monoméru

Kopolymerizáciou tetraalkylamóniom-aktivovaného norbornylénu s dicyclopentadiénom vzniká mechanicky odolný tenký film s konduktivitou 28 S/cm. Nebola však zisťovaná jeho účinnosť v rámci palivového článku. Bola však vynájdená metóda na produkciu materiálu s obsahom tetraalkylamónia. Takto pripravený materiál obsahujúci cyklooktén mal konduktivitu 69×10^{-3} S/cm pri 22°C a 111×10^{-3} S/cm pri 50°C. To naštartovalo výskum týchto materiálov pre použitie v AFC. [17]

3.2.2 Modifikácie na predpripravenej polymérnej vrstve

Ďalším zo spôsobov prípravy AEM je začať od predpripravenej polymérnej vrstvy, na ktorú sa implantujú modifikované monoméry. Pre potreby palivových článkov sa využíva implantácia chlorometyl styrénu (CMS) metódou radiačnej implantácie na tieto typy polymérov:

- **Bezfluórnaté polyméry** – polypropylén (PP), polyetylén (PE), vysokotlakový polyetylén (LDPE)
- **Čiastočne fluórnaté polyméry** – polyvinyliden fluorid (PVDF), Etylén tetrafluoroetylén (ETFE)
- **Fluórnaté polyméry** - Fluorinated ethylene propylene (FEP), poly(tetrafluoroethylene-fluoroethylenepropylene) (PTFE-FEP)

Sľubné výsledky pre AFC preukázali materiály FEP a ETFE. Stenčením vrstvy ETFE bola dosiahnutá výkonová hustota 230 mW/cm² na H₂/O₂ palivovom článku pri 50°C. [17]

3.2.3 Modifikácie na polymér

Príprava AEM z polymérnych materiálov ich modifikáciou je najrozpracovanejšia metóda výroby membrán. Delí sa podľa základného materiálu. [17]

Styrénové membrány

Najúspešnejšia alkalická membrána je vytvorená na báze chlorometylstyrénu. Tohto materiálu je však veľký nedostatok, preto nie je do budúcnosti využiteľná. Pokusy vytvoriť iné styrenové membrány bol úspešný, membrána mala dobrú konduktivitu aj mechanické vlastnosti, jej

výroba však bola veľmi zložitá a nákladná. Bola tiež vyvinutá metóda na báze polystyrénu za použitia formaldehydu a kyseliny chlorovodíkovej. Výsledná membrána dosahovala konduktivitu $9,37 \times 10^{-3}$ S/cm pri 80°C.

Epichlorohydridinové membrány

Bola vyrobená membrána na báze poly epichlorohydridinového kopolyméru. Dosiahnutá bola vysoká konduktivita aj bez použitia KOH a činila $1,3 \times 10^{-2}$ S/cm pri 60°C a 98% vlhkosti. Výkon tejto membrány dosahoval pre H_2/O_2 AFC 100 mW/cm² a 270 mA/cm².

Membrány z polymérov aromatických éterov

Membrána založená na modifikovanom polyétersulfóne (PSU) je syntetizovaná jednoduchý efektívnym spôsobom. Dosahuje hodnotu konduktivity 10^{-2} S/cm pri izbovej teplote a tiež má dobré mechanické vlastnosti, čo dovoľuje výrobu tenkých membrán, v nanometrových rozmeroch. Bola overená možnosť využitia v palivovom článku s výslednou výkonovou hustotou 110 mW/cm².

3.3 Heterogénne membrány

Všeobecnou definíciou pre heterogénne membrány je aniónový výmenný materiál zabudovaný v inertnej zlúčenine. Táto kategória je ďalej rozdelená na základe druhu inej zlúčeniny. Pokiaľ sa jedná o soľ, membrána je označovaná ako ion solvating polymer, ak sa jedná o inú anorganickú zlúčeninu, nazývame membránu hybridnú. [17]

3.3.1 Hybridné membrány

Hybridné membrány pozostávajú z organickej a anorganickej časti, pričom organická časť zabezpečuje elektrochemické vlastnosti a anorganická mechanické.

Pripravený bol polymérny materiál založený na PVA TiO_2 , KOH a H_2O . Pôvodne bol vytvorený pre Zn–Ni článok. Jeho konduktivita sa ale pohybovala v rozmedzí $10 - 17 \times 10^{-2}$ S/cm pri 20°C a mohla by byť použiteľná aj pre AFC.

Hybridné membrány sú sľubné materiály pre ich vzájomnú spoluprácu organických a anorganických prvkov. Avšak, oproti homogénnym membránam sú menej efektívne kvôli ich nízkej konduktivitě. [17]

3.3.2 Ion solvating polymers

Tieto polyméry s komplexami solí, založené na polyetylénoxide (PEO), sú najrozsiahlejšie študované materiály v rámci alkalických membrán. Väčšina týchto materiálov bola vytvorená pre Ni–Zn, Ni–MH alebo Zn–vzduch batérie.

Základnou vlastnosťou PEO je efektívne vytvorenie koordinačných väzieb s iónmi kovu za vzniku homogénnej polymérovej vrstvy. Pridaním KOH získava elektrolyt dobré vlastnosti v rámci konduktivity (10^{-3} S/cm) a štruktúry. Medzi nevýhody PEO patrí ich

tendencia kryštalizovať. To výrazne znižuje ich konduktivitu a limituje ďalší možný pokrok. [16] [17]

3.3.2.1 PVA membrány

Kvôli nevýhodám PEO sa výskum zameriaval na membrány na báze polyvinyl alkoholu (PVA). Tento materiál preukázal dobré vlastnosti, ako stabilitu či hydrofiliu.

Vyrába sa včleňovaním KOH do štruktúry PVA. KOH má v membráne funkciu zdroja pohyblivých iónov. Zvyšovaním počtu včleneného KOH sa priamo zvyšuje konduktivita membrány. Pri vytvorení tejto membrány bola dosiahnutá konduktivita 10^{-3} S/cm pri izbovej teplote, pridaním väčšieho množstva KOH a vody do štruktúry sa konduktivita zvýšila na 47×10^{-3} S/cm pri izbovej teplote, mechanická stabilita membrány sa však zhoršila. Pri vysokých množstvách KOH (4 M) sa PVA štruktúra ničí.

Yang et al. pripravili membránu založenú na PVA/tetraethyl amonium chloride (TEAC). Výsledná konduktivita činila 20×10^{-3} S/cm pri izbovej teplote. Autori demonštrovali možnosti využitia v AFC.

Z PVA, polyakrylovej kyseliny (PAA) a KOH tiež syntetizovali tuhú polymérnu membránu PVA/PAA/KOH s konduktivitou 30×10^{-2} S/cm pri izbovej teplote. Mechanické a teplotné vlastnosti tejto membrány boli tiež vynikajúce. Membrána bola stabilná v širokom teplotnom spektre 25 – 90 °C. Tieto vlastnosti ju predurčujú byť vhodnou membránou pre AFC.

Iná štúdia Yanga et al. prezentovala membránu založenú na PEO-PVA na podložke zo sklenených vlákien. Sklenené vlákna dovoľujú zachytiť väčšie množstvo KOH a tiež podporujú mechanickú stabilitu. Konduktivita tejto membrány činila 40×10^{-2} S/cm pri 30°C. Sklenený podklad však môže spôsobiť väčšiu rezistivitu membrány pri použití v palivovom článku, tento jav však zatiaľ nebol experimentálne zistený.

Najväčším nedostatkom PVA membrán je postupné vymývanie KOH. KOH je vodou rozpustná zlúčenina, ktorá sa po dlhšej prevádzkovej dobe vymýva z membrány. To má za následok zníženie konduktivity a tým spôsobené celkové zhoršenie parametrov palivového článku.

Na udržanie KOH v štruktúre membrány sa využíva sieťovacie činidlo, ktoré tiež zlepšuje mechanické vlastnosti membrány. Významným materiálom majúcim požadované vlastnosti sieťovania je polyetylén-glykol diglycidyl (PEGDGE). Dve reaktívne epoxidové skupiny zabezpečujú schopnosť zosieťovania s hydroxylovými skupinami počas procesu sušenia, oxidy etylénu vytvárajú koordinačné väzby s kationmi soli, čo má za následok zvýšenie konduktivity.

Merle et al. vyrobili membránu na báze KOH, PVA a PEGDGE postupným rozpustením všetkých zložiek v deionizovanej vode v pomere hmotnostných zlomkov 5% PVA, 10% KOH, 15% PEGDGE. Roztok bol vliaty do Petriho misky a ponechaný vyparovať sa v dusíkovej atmosfére. Po odparení bola z dna misky odlúpnutá výsledná membrána s hrúbkou približne 250 µm. [16]

Membrána sa vyznačovala konduktivitou 19×10^{-2} S/cm a vynikajúcou chemickou stabilitou a dobrou pevnosťou. Testovaním v AFC pri izbovej teplote boli namerané hodnoty: napätie naprázdno 0,95 V, špičková výkonová hustota 72 mW/cm^2 pri napätí 0,34V, prúdová hustota 212 mA/cm^2 . Najväčšou doménou tejto membrány je jej chemická stabilita, kedy po 12 mesiacoch prevádzky palivového článku preukázala stabilnú konduktivitu.

V kombinácii s veľmi nízkymi nákladmi na výrobu a jednoduchým výrobným postupom sa tieto membrány stávajú veľmi atraktívne pre použitie v palivových článkoch.

Ďalší výskum však potrebuje vplyv CO_2 na elektrolyt a tiež budú musieť byť prevedené testy pri privádzaní vzduchu miesto čistého kyslíka na kladnú elektródu. [16] [17]

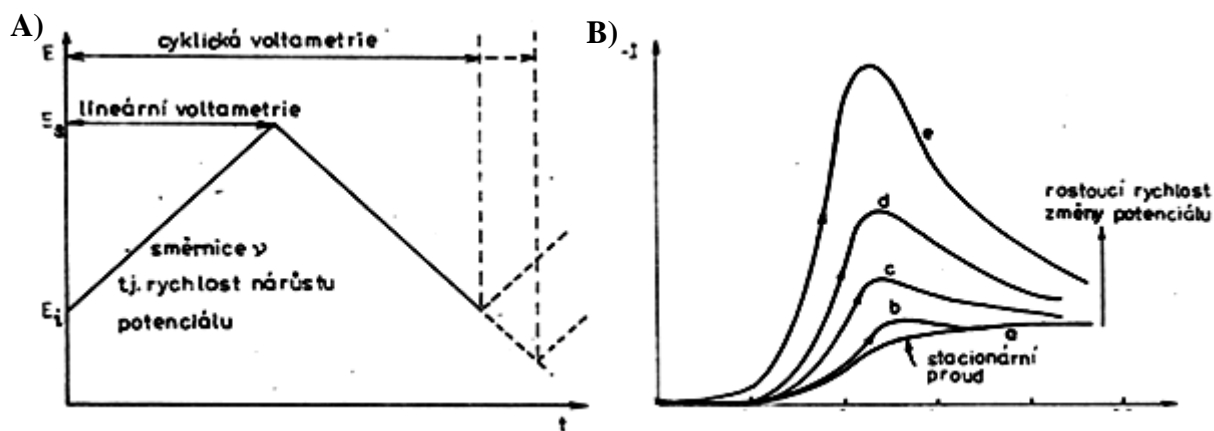
4 Voltametria

Voltametria je elektrochemická metóda prebiehajúca pomocou vloženia potenciálu na pracovnú elektródu v elektrolyte. Jej účelom je získanie prúdových charakteristík meraného materiálu v závislosti na vloženom potenciáli. Používa sa na získavanie rýchlych informácií o elektrických vlastnostiach elektródovo aktívnych látok. Elektróde vnucujeme potenciál meniaci sa s časom určitým preddefinovaným spôsobom, pričom najčastejšie je využívaný lineárny priebeh. Rýchlosť nárastu potenciálu je od niekoľko μV po desiatky voltov za sekundu a narastá do nami zvoleného maximálneho potenciálu. Pri cyklickej voltametrii potenciál narastá do bodu obratu a klesá na úroveň štartovacej hodnoty potenciálu. Odozvou systému je polarizačná krivka, teda prúd pretekajúci elektródou v závislosti na priloženom potenciáli. Tieto priebehy sú zobrazené na Obrázok 5. [18]

Ak je rýchlosť nárastu potenciálu veľmi malá, výsledná krivka je prakticky totožná so stacionárnym stavom potenciálu. Pri rýchlejších zmenách potenciálu sa uplatňujú dva protichodné efekty.

- Vzrast prúdu – spôsobený urýchlením elektródovej reakcie a zvyšujúcou sa koncentráciou sledovanej aktívnej látky.
- Pokles prúdu – spôsobený vyčerpaním aktívnej látky v okolí elektródy.

Výsledkom týchto protichodných javov je krivka s maximom (píkom).



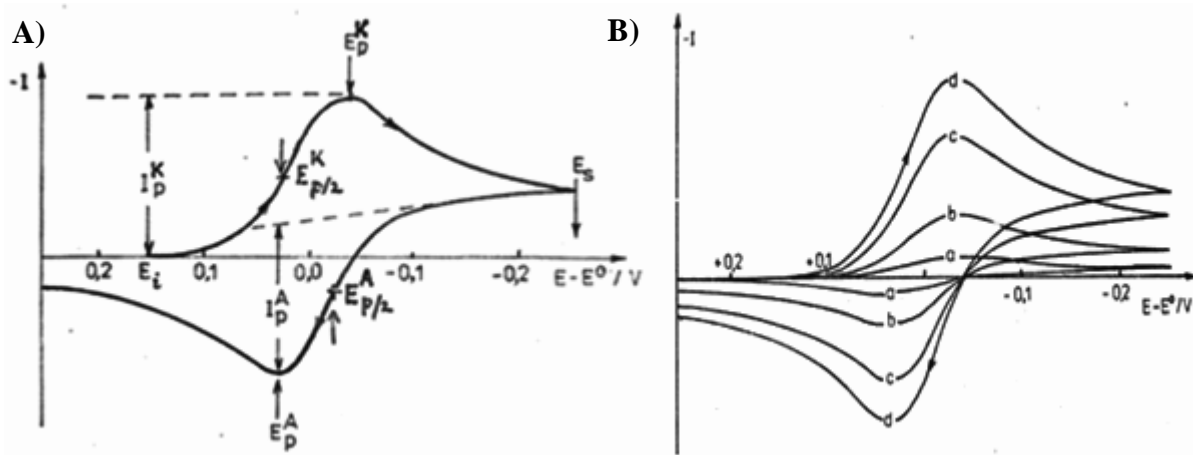
Obrázok 5: A) Časový priebeh potenciálu na elektróde pri cyklickej voltametrii, B) Krivka s prúdovými píkmi pri rôznych rýchlostiach zmeny polarizácie [17]

Každá reakcia na elektróde je na polarizačnej krivke znázornená prúdovým píkom. Ten sa charakterizuje údajmi: potenciál (E_p), prúd (I_p), polvlnný potenciál ($E_{1/2}$) a potenciál v polovici píku.

Pri rýchlejších zmenách vzniknú dve vetvy – katodická a anodická. Na katodickej vetve ($V_p < 0$) sa vytvorí pík, ktorý charakterizujú parametre I_{kp} a E_{kp} . Zmenou znamienka V_p v bode E_s sa posunom potenciálu ku kladným hodnotám začne formovať anodická vetva s parametrami I_{ap} a E_{ap} . Pokiaľ je elektródový dej reverzibilný, platí

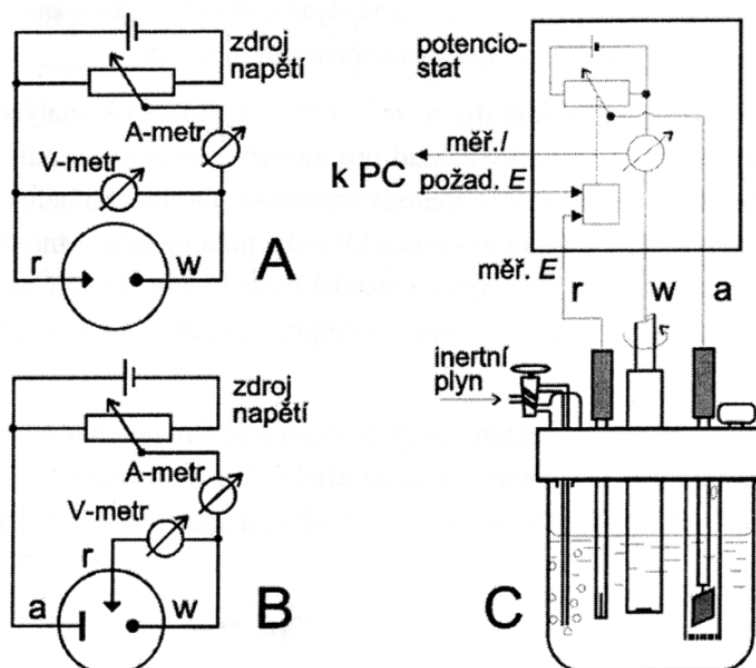
$$|I_{KP}| = I_{AP} \quad (4.1)$$

Toto kritérium platí vo veľkom rozsahu polarizačných rýchlostí. [18] [19]



Obrázok 6: A) Miesta rôznych dôležitých potenciálov na cyklickom voltamograme, B) Cyklický voltamogram pri rôznych rýchlostiach zmeny polarizácie [18]

Meranie prebieha v trojelektrodovom zapojení, vid' Obrázok 7. Toto pozostáva z pracovnej elektródy W - (working), referenčnej elektródy R (reference) a pomocnej elektródy A (auxiliary).



Obrázok 7: Schematické znázornenie elektródového systému: A) dvojelektrodový systém, B) trojelektrodový systém, C) usporiadanie elektród v meracej nádobe [20]

Na pracovnej elektróde prebieha samotný elektródový proces so sledovanou látkou. Potenciál pracovnej elektródy je vzťahovaný k potenciálu referenčnej elektródy s vlastným konštantným potenciálom.

Referenčná elektróda slúži k stanoveniu referenčného potenciálu. Aby nebola referenčná elektróda ovplyvňovaná zložením elektrolytu, je oddelená soľným mostíkom, ktorý zabezpečí vodivé spojenie s elektrolytom, pričom sa elektrolyt nedostane ku elektróde.

Pomocná elektróda je tvorená z inertného vodivého materiálu rôzneho tvaru. Slúži na prívod prúdu do elektrolytu. [20]

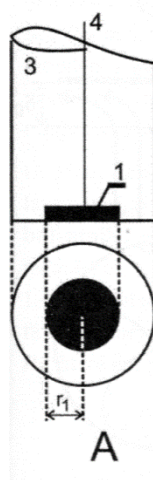
Meracie zariadenie generujúce potenciál na pracovnej elektróde a zabezpečujúce meranie potenciálu a pretekajúceho prúdu sa nazýva potenciostat. Tieto zariadenia je možné prepojiť s počítačom kde sa dá riadiť celý voltametrický proces a vyhodnocovať namerané hodnoty.

Vyčerpanie aktívnej látky v okolí pracovnej elektródy nám výrazne ovplyvňuje priebeh a výsledky merania. Ak je v našom záujme meranie počas neustáleho prísunu aktívnej látky, riešením je rotačná disková elektróda (RDE)

4.1 Rotačná disková elektróda

Nahradením stacionárnej pracovnej elektródy rotačnou diskovou elektródou napojenou na rotor získame nový druh merania. Rotáciou diskovej elektródy sa vplyvom fyzikálnych javov nasáva kvapalina z hĺbky roztoku a odteká po stranách elektródy. Týmto je zapríčinený neustály prísun aktívnej látky. Prúd na elektródach je závislý na rýchlosti rotácie.

RDE, vid' Obrázok 8, je v súčasnosti najpoužívanejšou tuhou elektródou pre voltametrické merania. Je k nej vypracovaná dokonalá teória založená na znalosti prúdenia kvapaliny a s tým spojený prenos aktívnej látky. Elektróda je geometricky robustná s presne definovaným povrchom. Aktívny disk je obklopený izolačným obalom. [21]



Obrázok 8: Rotačná disková elektróda [20]

Rýchlosť rotácie elektródy je určovaná uhlovou rýchlosťou ω . Rozsah rýchlosti rotácie je limitovaný ako malými tak aj veľmi vysokými rýchlosťami. Pri nízkych rýchlostiach

prestávajú platiť analytické aproximácie. Podmienka minimálnej rýchlosti otáčania je odvodená od veľkosti hydrodynamickej hraničnej vrstvy, tenkej vrstvy vznikajúcej pri povrchu elektródy. Táto vrstva sa nepohybuje, preto z nej elektróda odčerpá aktívne látky a nové aktívne látky nepribudnú. Polomer γ tejto vrstvy musí byť menší ako polomer elektródy. Rýchlosť otáčania je potom definovaná vzťahom:

$$\gamma \approx 3,6 \sqrt{\nu/\omega} \Rightarrow r_1 > 3,6 \sqrt{\nu/\omega} \Rightarrow \omega > 12,96 \nu / r_1^2 \quad (4.2)$$

Kde ν je kinematická viskozita kvapaliny a r_1 polomer elektródy.

V prípade vysokej rýchlosti otáčania vzniká turbulentný tok kvapaliny okolo elektródy. Takýto tok je pre naše meranie nevhodný, pretože matematicky popísaný tok kvapaliny je laminárny. Kritériom k určeniu laminarity či turbulencie prúdenia kvapaliny je hodnota bezrozmerného Reynoldsovo čísla Re . Pre rotujúci disk má tvar:

$$Re = \frac{\omega r_1^2}{\nu} \quad (4.3)$$

Ak je hodnota tohto čísla menšia ako kritická hodnota $Re_{krit} = 10^5$, je prúdenie kvapaliny k disku laminárne, v opačnom prípade turbulentné. Hodnotu Re výrazne zvyšujú nerovnosti na povrchu disku, preto musí byť elektróda vyleštená do zrkadlového lesku. [20]

4.2 Kinetické parametre

Aktivitu elektródy je možné posúdiť pomocou kinetických parametrov z rovnice (4.4) posudzujúcej priebeh katalytickej vlny. [21]

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i_l - i}{i} \right) \quad (4.4)$$

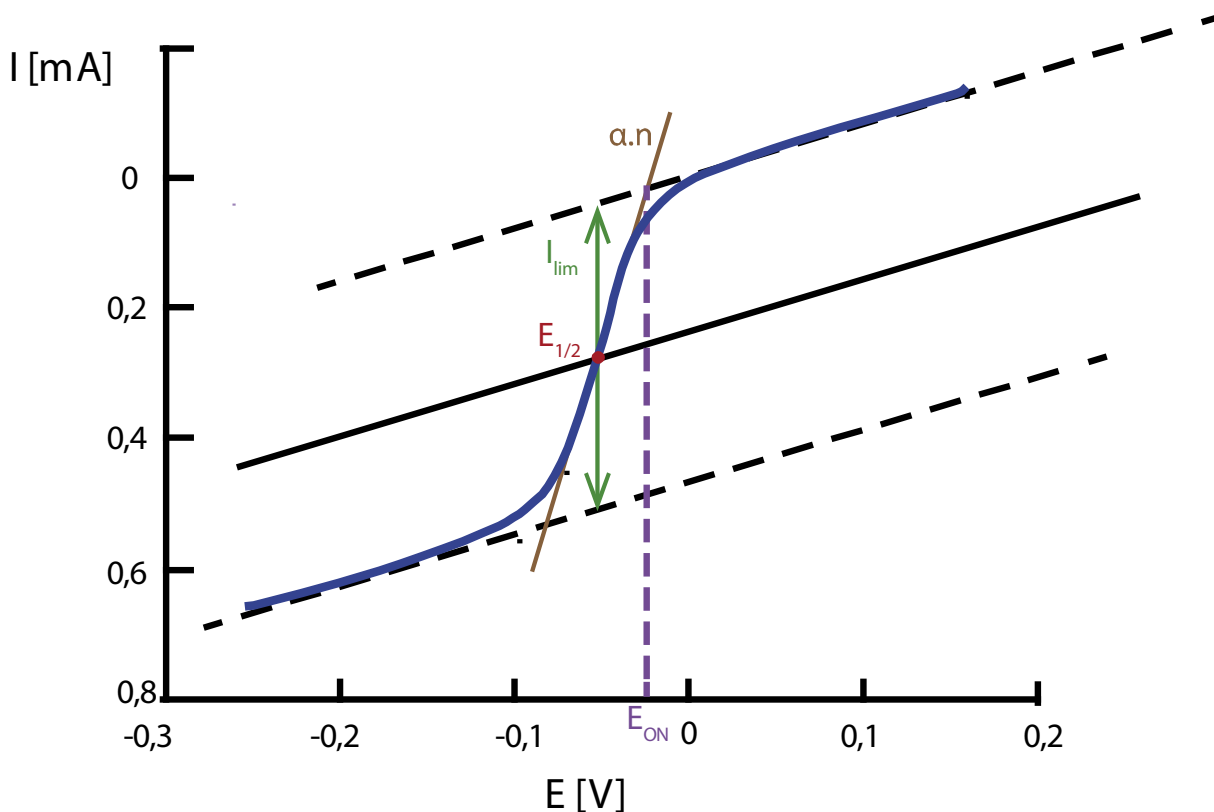
Kde $E_{1/2}$ je polvlnný potenciál, R – univerzálna plynová konštanta, T – teplota, α – koeficient prenosu náboja, n – počet elektrónov vymieňaných v reakcii, F – Faradayova konštanta, i_l – limitný prúd, i – aktuálny prúd.

Veľmi dôležitá, hodnota je hodnota onset potenciálu E_{ON} . Je to bod kedy začína redukcia kyslíku na elektróde. Nie je závislý na ploche elektródy ani na transporte látok na elektródu. Jeho hodnotu môžeme získať ako priesečník dotýčnice polvlnného potenciálu s priamkou zodpovedajúcou hodnote $i = 0$. Čím je E_{ON} potenciál kladnejší, tým väčšie napätie môžeme očakávať na kladnej elektróde palivového článku.

Polvlnný potenciál $E_{1/2}$ spolu s limitným prúdom určujú katalytickú aktivitu elektródy, čím väčšia je ich hodnota tým väčšiu aktivitu elektróda preukazuje. Tieto parametre na sebe úzko závisia a pre správne zhodnotenie katalytickej aktivity potrebujeme

určiť oba. Metódu určenia polvlnného potenciálu a limitného prúdu môžeme názorne vidieť na Obrázok 9.

Parameter $\alpha \cdot n$ nazývaný zdanlivý koeficient prenosu náboja, popisuje strmosť krivky katalytickej vlny. Čím strmšiu krivku má katalytická vlna, tým menší bude pokles potenciálu pri odbere väčšieho množstva prúdu. Väčšia hodnota $\alpha \cdot n$ znamená strmšiu krivku. [21]



Obrázok 9: Znázornenie kinetických parametrov $E_{1/2}$, E_{ON} , I_{lim} , a αn [22]

Všetky tieto parametre sa dajú vypočítať pomocou logaritmickej analýzy, ktorá je súčasťou softwaru meracích prístrojov AUTOLAB.

4.3 Hydrodynamika

Cieľom hydrodynamiky je popísať vlastnosti katalyzátora z nameraného voltamogramu. Prúd pretekajúci cez elektródu je ovplyvnený dvoma faktormi – kinetickým prúdom i_k a difúznym prúdom i_d . Kinetický prúd označuje kinetiku preneseného náboja a nie je závislý na množstve aktívnych látok pri povrchu elektródy. Difúzny prúd je závislý na množstve aktívnych látok privádzaných k elektróde, lineárne narastá s druhou odmocninou rýchlosti rotácie elektródy.

Pri nekonečnej rýchlosti rotácie by nastal ideálny prísun aktívnych látok, čím by sme získali hodnoty katalytickej aktivity materiálu bez vplyvu iných reakcií ako katalytickej. Toho vieme dosiahnuť extrapoláciou hodnôt prevrátenej hodnoty prúdovej hustoty pre konkrétny potenciál, ale rôzne rýchlosti, v závislosti na prevrátenej hodnote odmocniny uhlovej rýchlosti. Táto závislosť $\frac{1}{j}$ na $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ je známa ako Kouteckého-Levičov graf. Získané hodnoty vyhodnotíme pomocou Tafelovho grafu, teda závislosti logaritmu kinetickej prúdovej hustoty $\log |j_k|$ na potenciáli E . Pre vytvorenie Kouteckého-Levičovho grafu potrebujeme použiť minimálne desať hodnôt potenciálu z oblasti katalytickej vlny.

Určenie aktivity katalyzátoru, kinetického koeficientu, je možné zistiť pomocou Tafelovho grafu, spojením bodov lineárnou regresnou priamkou s rovnicou $y = ax + b$.

Kinetický koeficient b_1 určíme ako prevrátenú hodnotu smernice priamky, teda

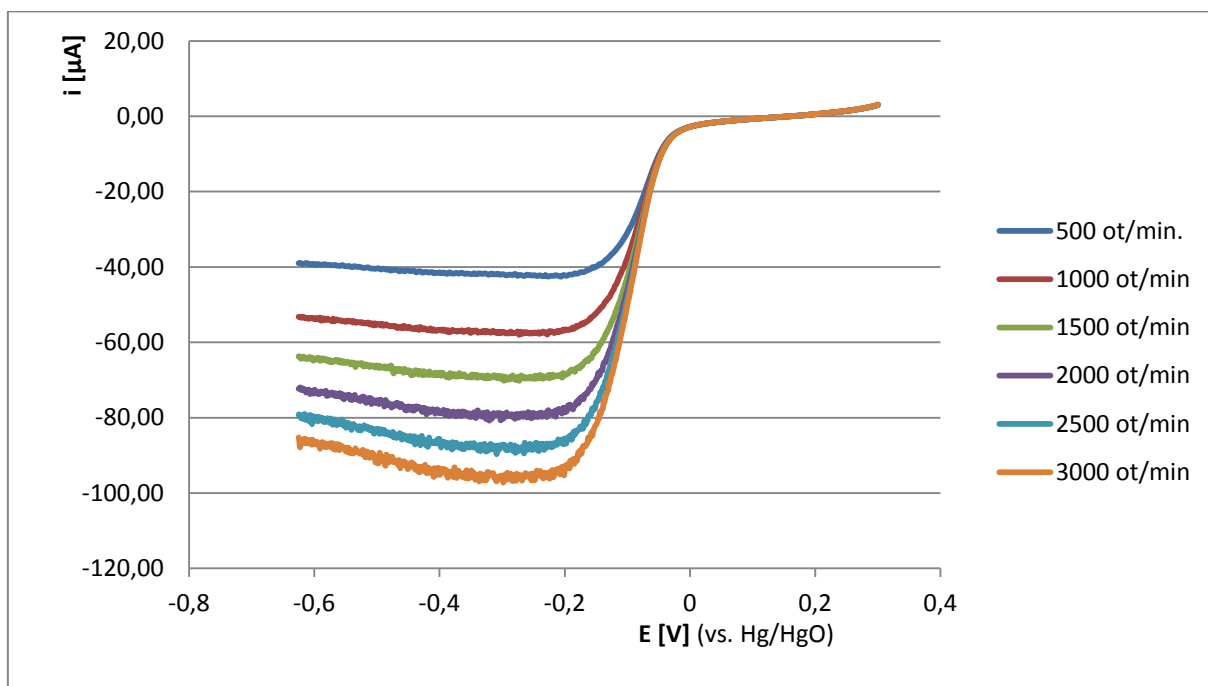
$$b_1 = \frac{1}{a} \quad [V/dec] \quad (4.5)$$

Čím je hodnota kinetického koeficientu kladnejšia, tým lepšie sú kinetické vlastnosti katalytickej reakcie. [21] [22] [20]

4.3.1 Katalytická aktivita platiny

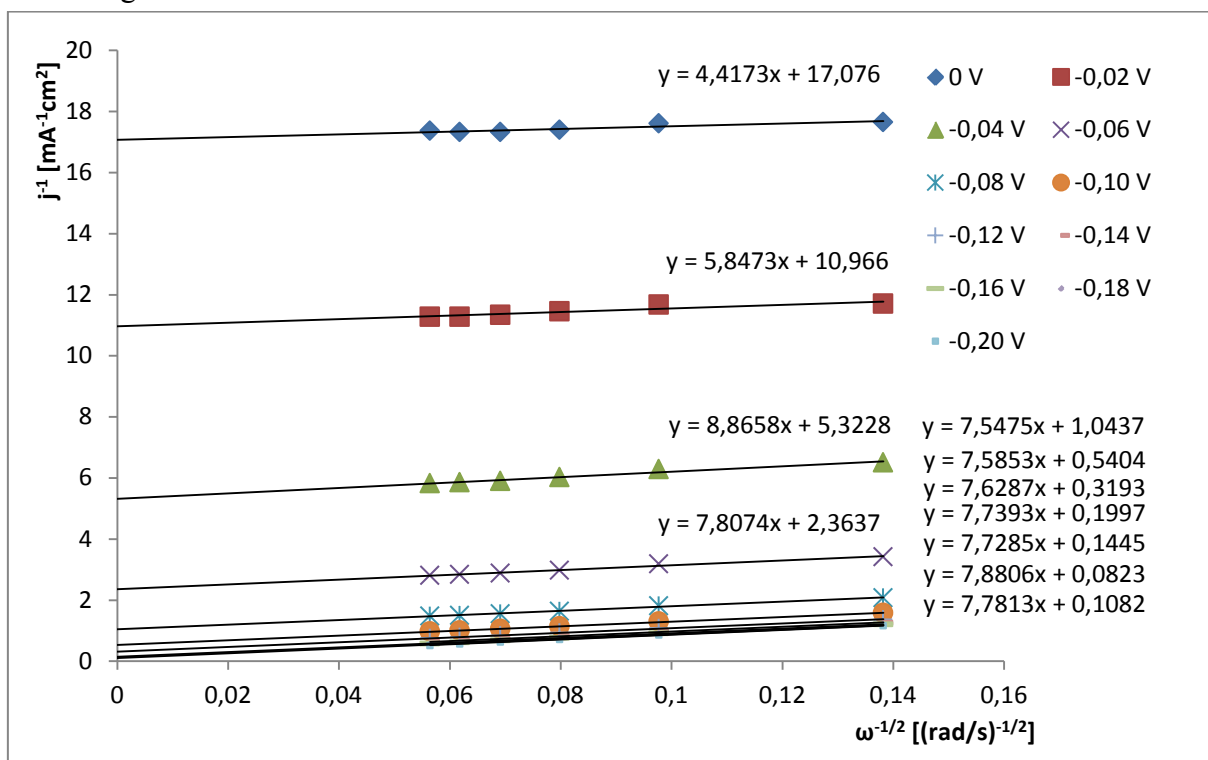
Pre pokusné účely a zoznámenie sa s priebehom merania sme previedli meranie RDE na elektróde s nanosenou platinovou vrstvou. Ako referenčná elektróda bola použitá Hg/HgO elektróda a pomocná elektróda bola z platinového drôtku.

Meranie prebiehalo v 1 M roztoku KOH s okysličovaním elektrolytu kyslíkom. Vložený potenciál sa pohyboval v rozmedzí 0,3 až -0,625 V pri scan rate 1 mV/s. Rotácia elektródy bola stanovená na 500 až 3000 otáčok za minútu s krokom 500 otáčok za minútu.



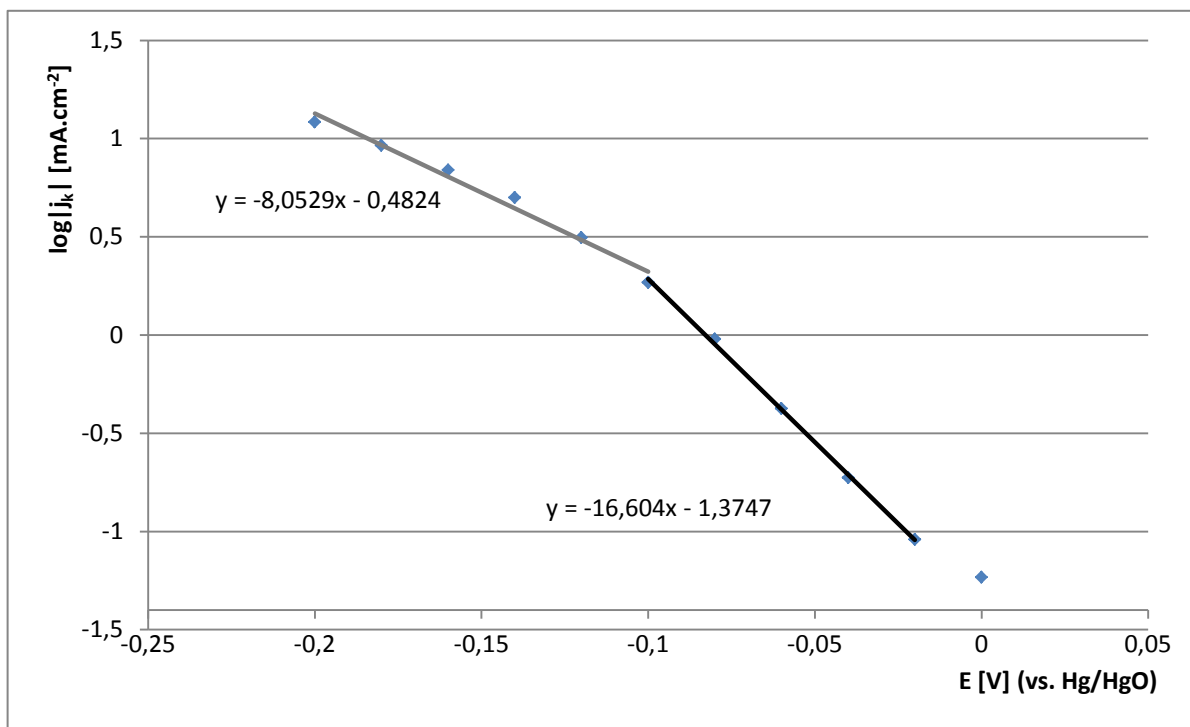
Obrázok 10: Závislosť prúdu pretekajúceho elektródou na vloženom potenciáli pri rôznych otáčkach elektródy.

Z rozmedzia potenciálov 0 až -0,2 V, kde je katalytická vlna najzreteľnejšia, sa vybralo desať potenciálov, z ktorých sa pre hodnoty prúdu pri rôznych otáčkach vytvoril Kouteckého-Levičov graf.



Obrázok 11: Kouteckého-Levičov graf so zobrazenými koeficientmi b.

Výsledkom rovníc pre $x = 0$ dostaneme hodnoty do Tafelovho grafu.



Obrázok 12: Tafelov graf so zobrazenými rovnicami regresných priamok.

Z Tafelovho grafu vieme vypočítať hodnoty b_1 a b_2 .

$$b_1 = \frac{1}{a_{y_1}} = \frac{1}{-16,604} = -0,06 \text{ V/dec}$$

Rovnakým spôsobom vypočítame aj hodnotu b_2 .

$$b_2 = \frac{1}{a_{y_2}} = \frac{1}{-8,0529} = -0,12 \text{ V/dec}$$

Hodnotu parametrov b_1 a b_2 platiny môžeme brať ako referenčnú hodnotu pre porovnávanie mangánových katalyzátorov a vyhodnocovanie ich aktivity.

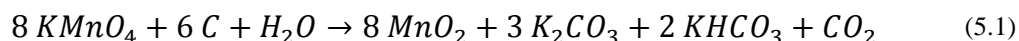
5 Experimentálna časť

5.1 Príprava vzoriek

5.1.1 Syntéza katalytických materiálov

Postup výroby katalytických materiálov bol zvolený podľa publikácie [21], v ktorej bola preukázaná funkčnosť a dobré vlastnosti takto pripravovaných katalyzátorov.

Príprava pozostávala z redukcie manganistanu draselného na uhlíkových sadzách Chezacarb A, podľa predpokladanej reakcie



Množstvo reagujúcich látok bolo zvolené tak, aby výsledný katalyzátor MnO_2 tvoril 10% celkového molárneho množstva syntetizovanej látky. Konkrétne použité množstvá sú uvedené v Tabuľka 1.

Tabuľka 1: Látky použité na prípravu katalytických materiálov

Vzorka	Použitý dopant	Hmotnosti látok		
		0,084 mol C	KMnO_4	Dopant
		m [g]	m [g]	m [g]
MnO_2	--	1	1,46	--
$\text{MnO}_2 + \text{Mg}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	1,46	2,14
$\text{MnO}_2 + \text{Mn}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1	1,46	1,26
$\text{MnO}_2 + \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	1,46	2,42
$\text{MnO}_2 + \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1	1,46	1,06

Do 250 ml destilovanej vody bol vmiešaný príslušný dopant a voda bola privedená k varu. Za stáleho miešania bolo do vriacej vody s dopantom vsypané navážené množstvo uhlíku. Po 10 minútach varu bol vliaty pripravený 100 ml roztok KMnO_4 . Zmes sa za stáleho miešania nechala variť 5 minút a následne nechala odstáť. Odfarbenie roztoku signalizuje prebehnutú chemickú reakciu. Po usadení bola zmes 5 krát dekantovaná a následne sfiltrovaná. Sušenie prebiehalo pri teplote 50°C po dobu približne 48 hodín.

5.1.2 Príprava katalytickej zmesi pre RDE meranie

Pripravená bola zmes, ktorá pozostávala z 10 mg katalytického materiálu, 0,6 ml destilovanej vody a 0,3 ml etanolu. Táto zmes bola homogenizovaná v ultrazvukovej práčke po dobu 20 minút. Následne bolo pridaných 30 μl 6% PTFE. Po pridaní bola zmes znova homogenizovaná v ultrazvukovej práčke po dobu 20 min. [21]

5.1.3 Nanášanie na RDE

Na glassy carbon bolo pomocou pipety nanesené celkové množstvo 4 μl zmesi. Nanášanie sa opakovalo dvakrát, po 2 μl , pričom druhá dávka bola pridaná po zmenšení prvej kvapky na polovicu. Pri väčších nanášaných množstvách kvapka na elektróde nedržala a roztekala sa. Rovnomerné usadenie katalytického materiálu na elektróde bolo dosiahnuté fúkaním vzduchu na zasychajúcu kvapku, až do momentu odparenia kvapaliny. V opačnom prípade sa katalytický materiál usadil na jednom mieste a pokryl iba približne 20% povrchu elektródy. [21]

Väčšie množstvá katalytického materiálu nebolo možné naniesť, pri rotácii elektródy vo vodnom roztoku sa odlupoval.

5.1.4 Príprava katalytickej zmesi pre elektródy do palivového článku

Pre prípravu katalytickej zmesi pre elektródu o rozmeroch 2,25 x 2,25 cm potrebujeme 27 mg syntetizovaného vysušeného katalytického materiálu. Navážené množstvo sa zmieša so 0,4 ml destilovanej vody a 0,2 ml etanolu. Následne je pridaných 20 μl 6% suspenzie PTFE. Zmes sa vloží na 15 min. do ultrazvukovej práčky na homogenizáciu. [23]

Na prípravu referenčnej elektródy a zároveň zápornej elektródy bol použitý komerčný platinový katalyzátor HiSPEC 3000 od firmy Alfa Aesar, ktorý pozostával z 20% platiny na uhlíkovom prášku. Príprava katalytickej zmesi prebiehala podľa vyššie uvedeného návodu.

5.1.5 Nanášanie katalytickej zmesi na elektródy

Ako elektróda bol použitý uhlíkový papier TP 060 od firmy QUINTECH, nastrihaný na štvorci s rozmerom strany 2,25 cm. Na nanášanie katalytickej zmesi bola použitá striekacia pištoľ Fengda BD-116C. Nástrek bol realizovaný cez šablónu a na jednu elektródu bolo nanesených 620 μl pripravenej katalytickej zmesi. Po nanesení boli elektródy sušené po dobu 15 min. pri 50 °C. [23]

5.1.6 Membrána

Ako membrána pre pokusné merania v palivovom článku bola zvolená PVA membrána, vyrobená z 10% roztoku PVA (Mowiol 15-99) s použitým sieťovacím činidlom dichrómanom draselným $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Vytvorené boli tri druhy membrány, ktoré sa líšili pomermi pridaných látok. Zloženie PVA membrán je uvedené v Tabuľka 2.

Tabuľka 2: Množstvo látok použitých pri výrobe PVA membrán

	10% PVA Mowiol	Sieťovacie činidlo	H ₂ O
1.8.4.	12 g	0,9 g	0,9 g
1.8.5.	12 g	0,6 g	1,2 g
1.8.6.	12 g	0,3 g	1,5 g

Tento typ membrán bol vybraný na základe predchádzajúcich štúdií o PVA membránach uskutočnených na fakulte, kedy tento druh membrány vykazoval veľmi dobré výsledky. [23]

Na merania manganičitých katalyzátorov bola vybraná membrána typu 1.8.4., pretože vykazovala najvyššie napätie a prúd pri meraní v palivovom článku s platinovými katalyzátormi na anóde aj katóde.

5.1.7 Výroba MEA štruktúy

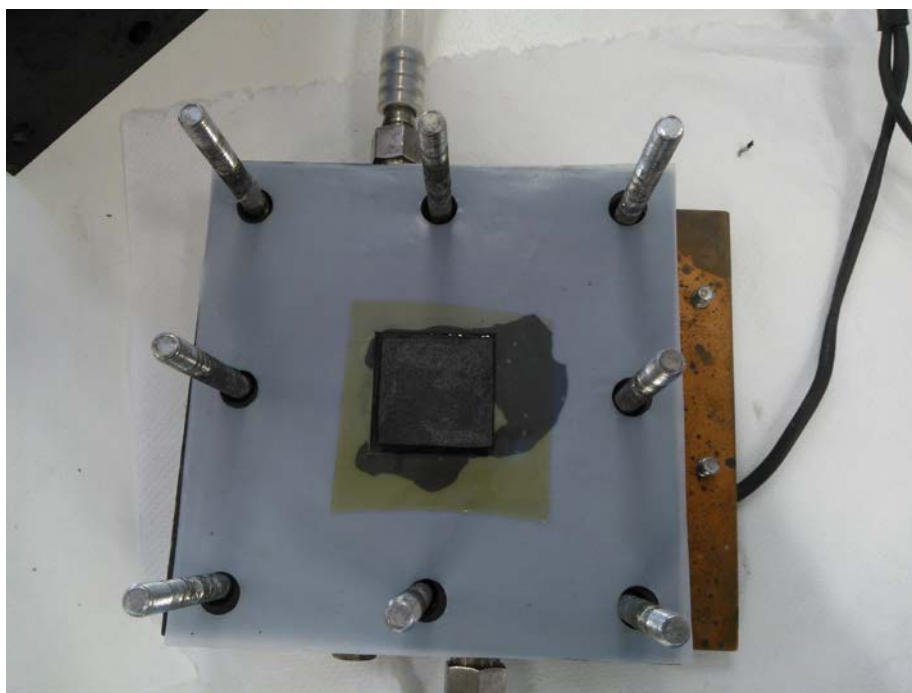
Z PVA membrány bol pomocou skalpelu vyrezaný štvorec so stranou dlhou 4 cm. Membrána bola veľmi krehká a pri neopatrnnej manipulácii sa okamžite trhala. Preto musel byť na manipuláciu s membránou použitý kus tenkého plastového plátu, zhotoveného z laminovacej fólie, na ktorý sa membrána nasunula a dala sa zosunúť obrátene.

Po nasunutí membrány na plastový manipulátor bola membrána oplachovaná destilovanou vodou tak, aby bola opláchnutá aj odspodu. Po oplachu bola doprostred membrány položená elektróda s nanesenou katalytickou vrstvou dotýkajúcou sa membrány. Elektróda bola k membráne jemne pritlačená aby lepšie priľnula k povrchu. Manipulátor s membránou a priľnutou elektródou sa otočil, a membrána bola zosunutá na obrátenú Petriho misku, aby bolo možné priložiť elektródu z druhej strany membrány. Po priložení druhej elektródy bola hotová MEA štruktúra znova nasunutá na manipulátor a vložená do palivového článku.

Membrána sa nesmela nechať vyschnúť, pri vysychaní sa membrána začala krútiť a vtedy bolo veľmi náročné rozprestrieť MEA štruktúru do palivového článku, zväčša táto aktivita skončila roztrhnutím membrány. Po vyschnutí membrána stvrdla, stala sa neohybnou a lámala sa.

5.2 Palivový článok

Palivový článok využívaný na merania parametrov pripravených MEA štruktúr bol zložený z dvoch grafitových dosiek so zabudovaným rozvodom plynov. Meander na rozloženie paliva po celej ploche elektródy mal štvorcový tvar o rozmere 2,25 cm, preto aj elektródy boli tejto veľkosti. Grafitové dosky tiež slúžili ako vodič elektrického prúdu. Z toho dôvodu museli byť pred vzájomným dotykoch chránené izolačnou vrstvou vo forme plastovej fólie, s vyrezanými otvormi o rozmeroch elektródy. MEA štruktúra sa položila na grafitovú dosku prekrytú izolačnou fóliou, viď Obrázok 13, a bola zakrytá druhou izolačnou fóliou.



Obrázok 13: MEA štruktúra položená na grafitovej doske zakrytej izoláciou

Kompletácia palivového článku prebehla priložením druhej grafitovej dosky na izoláciu zakrytú MEA štruktúru a zafixovaním pomocou skrutiek. Problémom bola veľká krehkosť nabobtnanej membrány, pri pritiahnutí skrutiek sa vplyvom tlaku membrána roztrieštila. Bolo ju preto nutné nechať trochu vyschnúť, ale nie natoľko aby sa začala krútiť. Najlepším variantom bolo vloženie nabobtnanej membrány do palivového článku a následné priloženie izolácie a druhej grafitovej dosky. Takto bola ponechaná 5 až 10 minút, následkom čoho mierne vyschla a stvrdla. Až následne bol palivový článok fixovaný skrutkami.

Palivový článok bol tiež vybavený vyhrievaním, ktoré bolo realizované priložením medených dosiek z oboch strán palivového článku. Na medených doskách bolo prilepené výhrevné teleso. Teplota palivového článku sa merala pomocou teplotného senzora vsunutého do jednej z grafitových dosiek. Grafitová doska mala na teplotný senzor predpripravený otvor.

Ako palivo pre skompletovaný palivový článok sa využíval vodík a oxidovadlo kyslík, pripravené pomocou elektrolýzy vody v elektrolyzéři. V palivovom článku bol udržiavaný konštantný tlak plynov, z výstupu palivového článku plyn prebublával cez 10 cm vodného stĺpca.

5.3 Voltametrické meranie

Testovanie vlastností vzoriek prebiehalo pomocou cyklickej voltametrie a následnou logaritmickou analýzou nameraných vln. Meranie prebiehalo na potenciostate Biologic VSP v trojelektrodovom zapojení. Ako pracovná elektróda bola použitá rotačná elektróda Metrohm 628-10 s glassy carbon nástavcom s priemerom aktívneho disku 3 mm. Pomocná elektróda bola tvorená platínovým plieškom, referenčná elektróda bola typu Hg/HgO. Ako elektrolyt

bol použitý 1M roztok KOH pri teplote 25 °C. Rýchlosť otáčania elektródy bola 500 otáčok za minútu. Elektrolyt bol prebublávaný kyslíkom, ako aktívnou látkou.

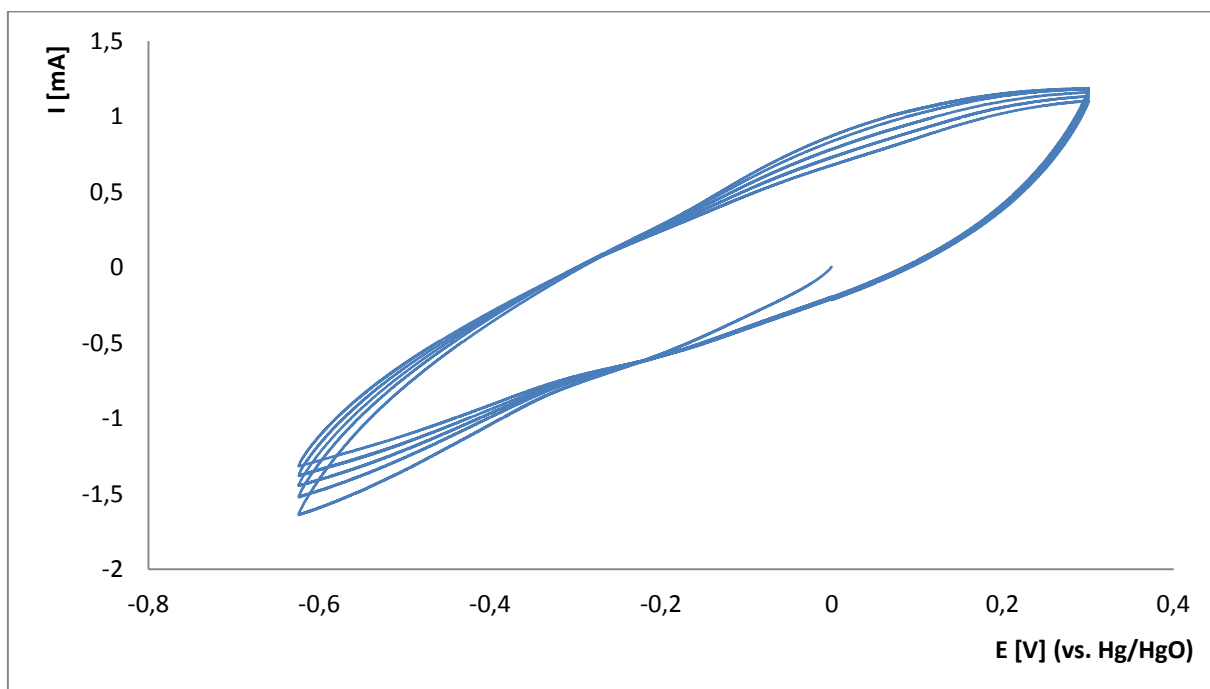
Oxidačno redukčné reakcie meraného materiálu sú obmedzené množstvom látky, ktorá sa na reakcii môže zúčastniť. Množstvo reagujúcej látky je úmerné ploche píku, ktorá sa zmenou scan rate nemení. S narastajúcou rýchlosťou scan rate potom rastie výška píku, pričom katalytická vlna sa v porovnaní s vysokým píkom stráca. Preto sú na pozorovanie katalytickej vlny vhodnejšie nižšie rýchlosti scan rate.

Katalytické materiály boli merané pri rýchlostiach scan rate: 50 mV/s, 10 mV/s, 1 mV/s, 100 μ V/s. Cyklická voltametria prebiehala v medziach -0,625 až 0,3 V a piatich cykloch. Katalytická vlna bola najlepšie pozorovateľná pre všetky vzorky pri scan rate 1 mV/s. Všetky priebehy sú zverejnené v Prílohe 1. Výstupné hodnoty z logaritmickkej analýzy sú zobrazené v Tabuľka 3.

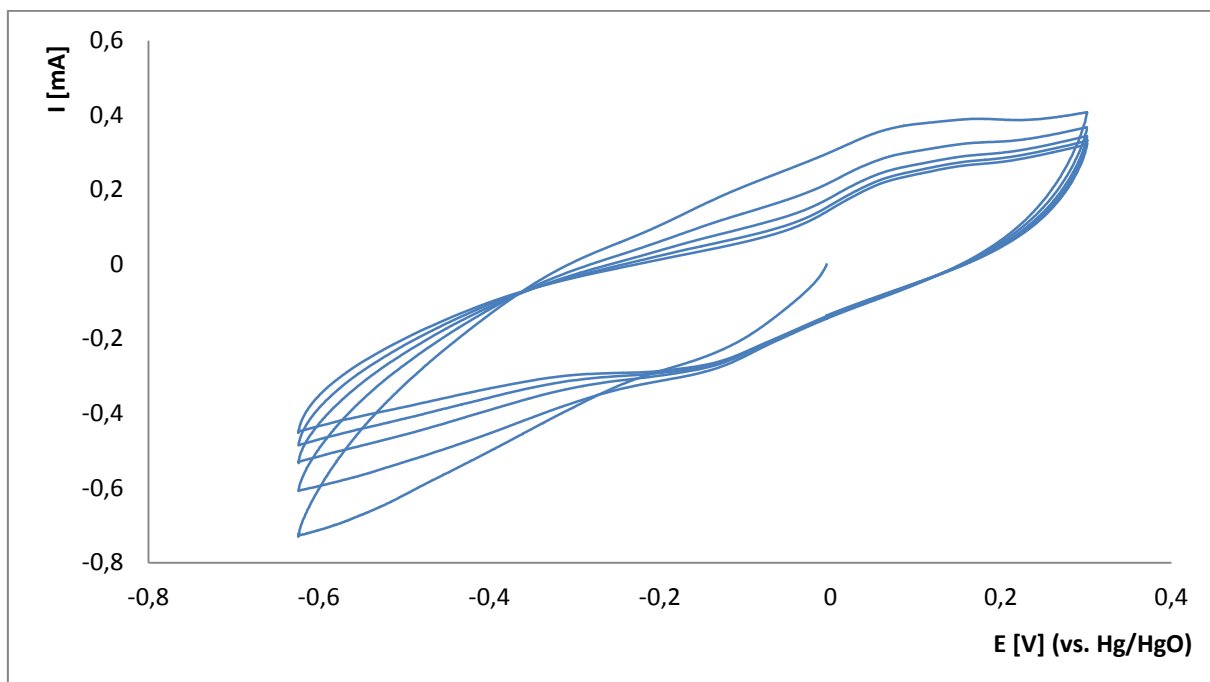
Pre znázornenie sú uvedené grafy so všetkými meranými scan rate pre katalytický materiál MnO₂, na Obrázok 14 až Obrázok 17. Z priebehov môžeme pozorovať výraznú katalytickú vlnu na priebehoch so scan rate 1 mV/s a 100 μ V/s. Priebehy pre ostatné katalytické materiály sú uvedené pri scan rate 1 mV/s, na Obrázok 18 až Obrázok 21.

Tabuľka 3: Výsledky logaritmickkej analýzy pre merané katalytické materiály cyklickou voltametrou

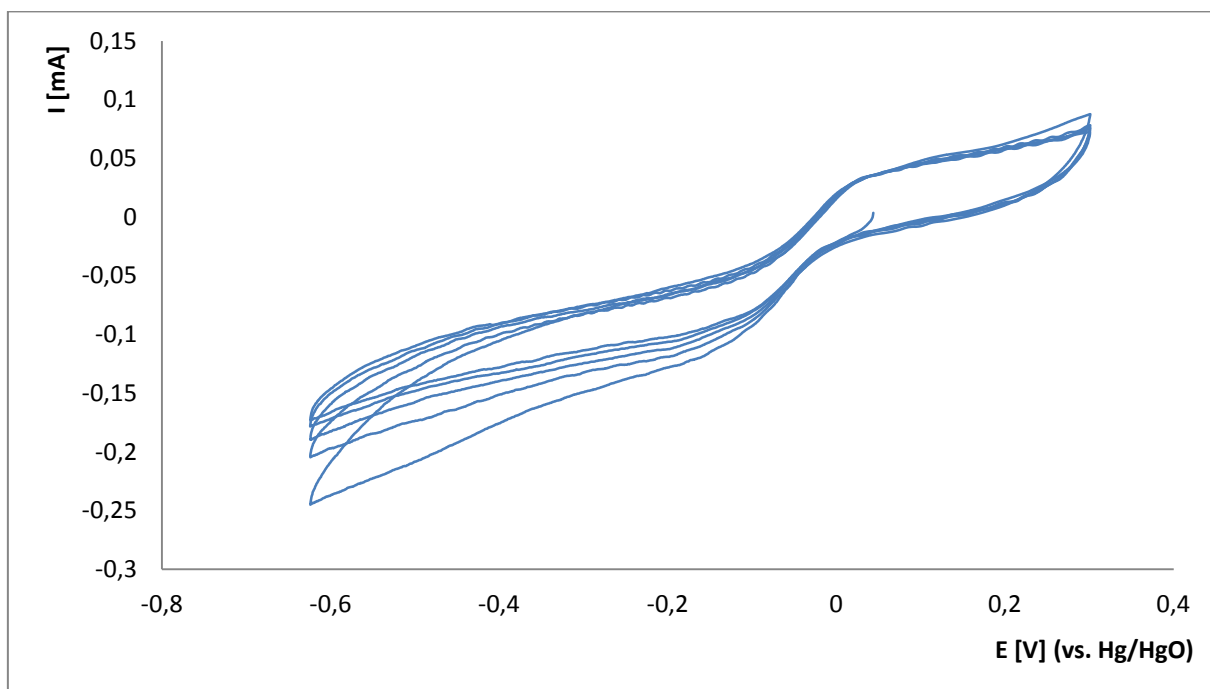
	$E_{1/2}$	E_{ON}	I_{lim}
	[V]	[mV]	[A]
MnO ₂	-0,0657	-12,06	-0,0934
MnO ₂ +Mg	--	-46,31	--
MnO ₂ +Mn	-0,0690	-23,12	-0,0600
MnO ₂ +Ni	-0,6735	-30,52	-0,0489
MnO ₂ +Zn	-0,0590	-14,04	-0,0950
Platina	-0,0793	-29,96	-0,0432



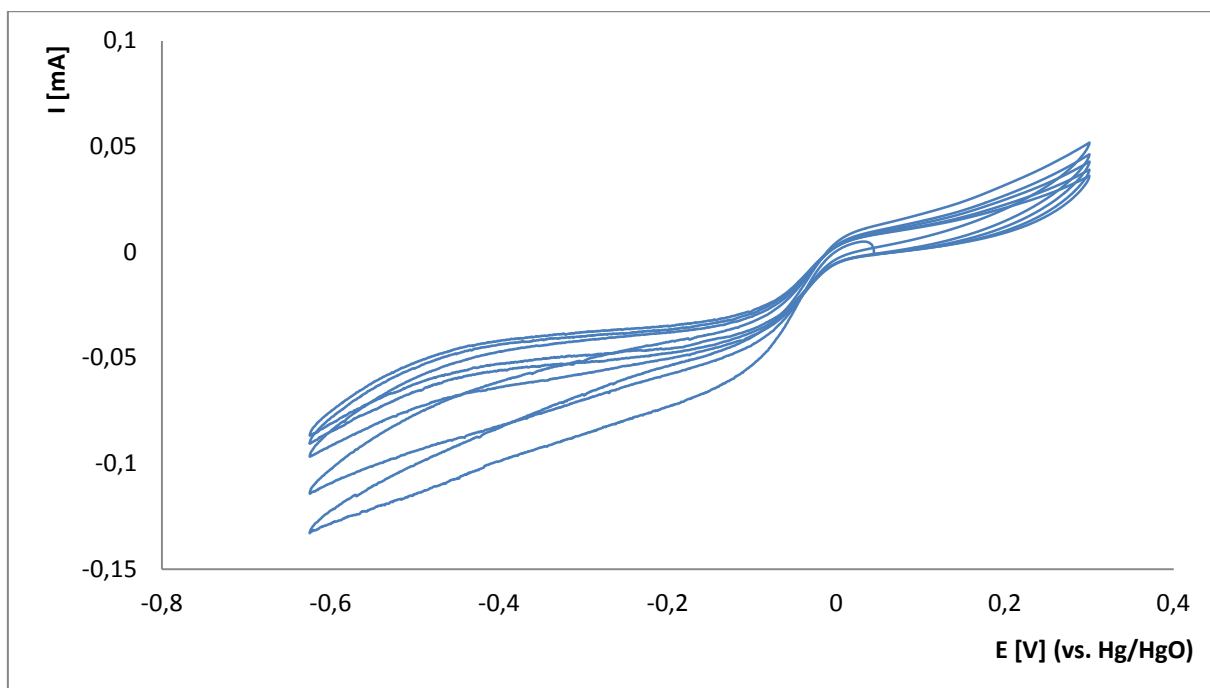
Obrázok 14: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 50 mV/s



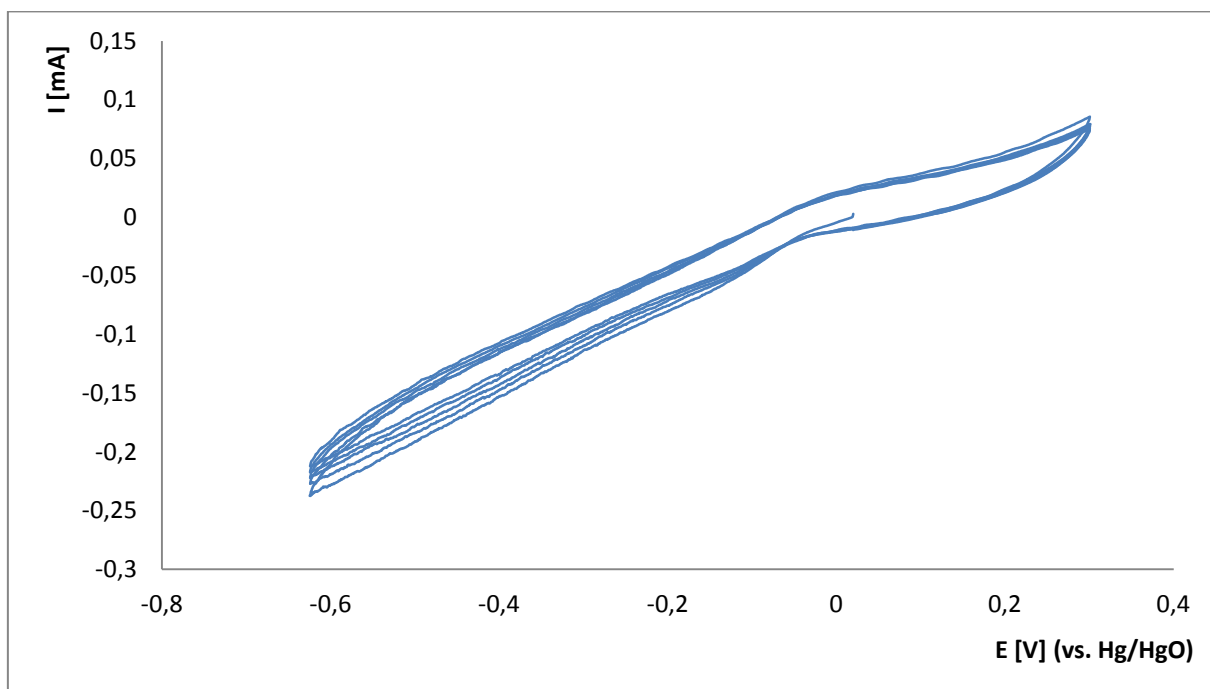
Obrázok 15: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 10 mV/s



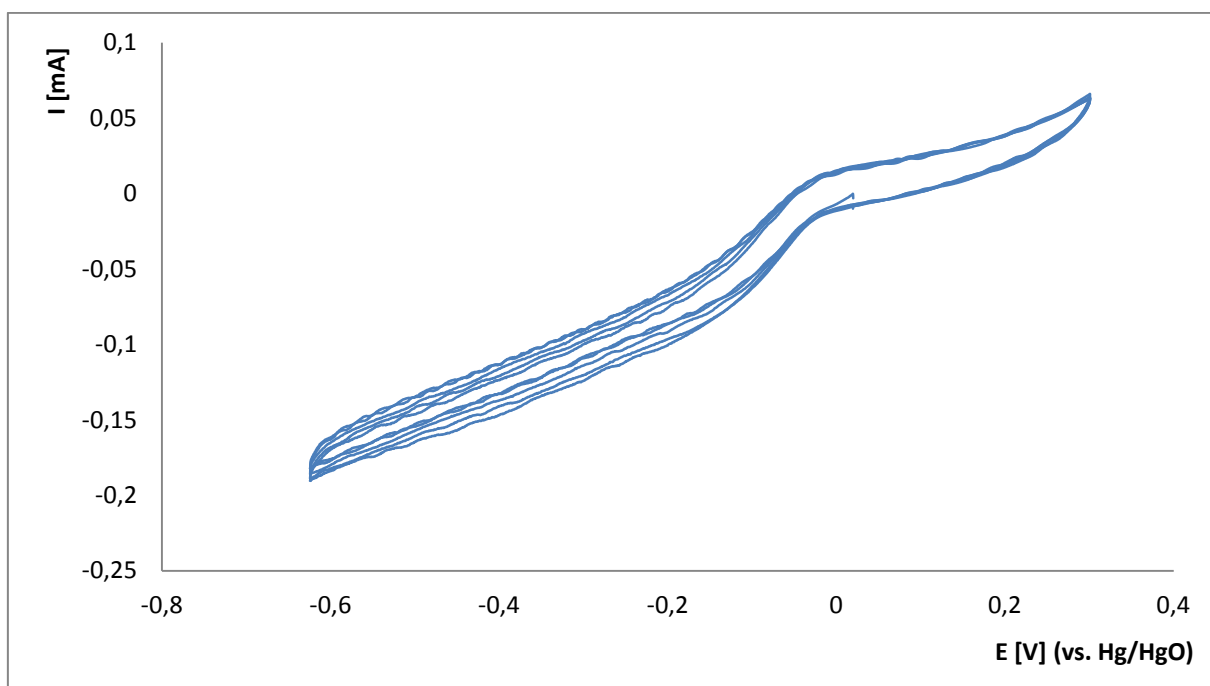
Obrázok 16: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 1 mV/s



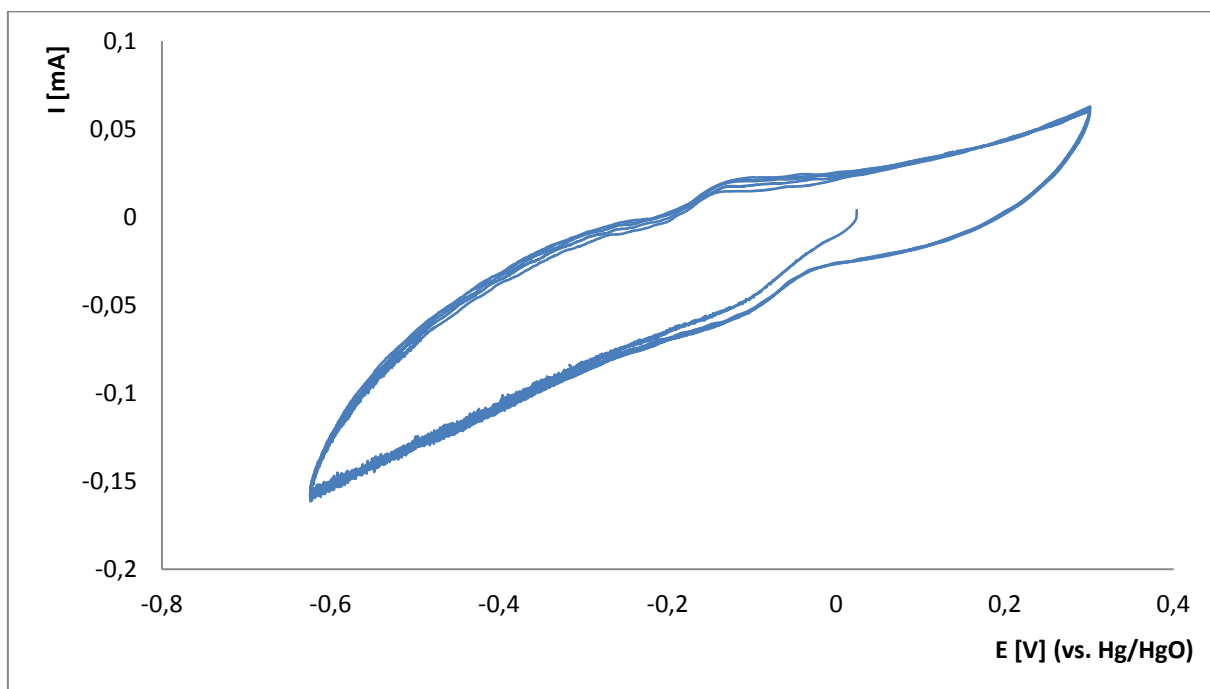
Obrázok 17: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 100 $\mu\text{V/s}$



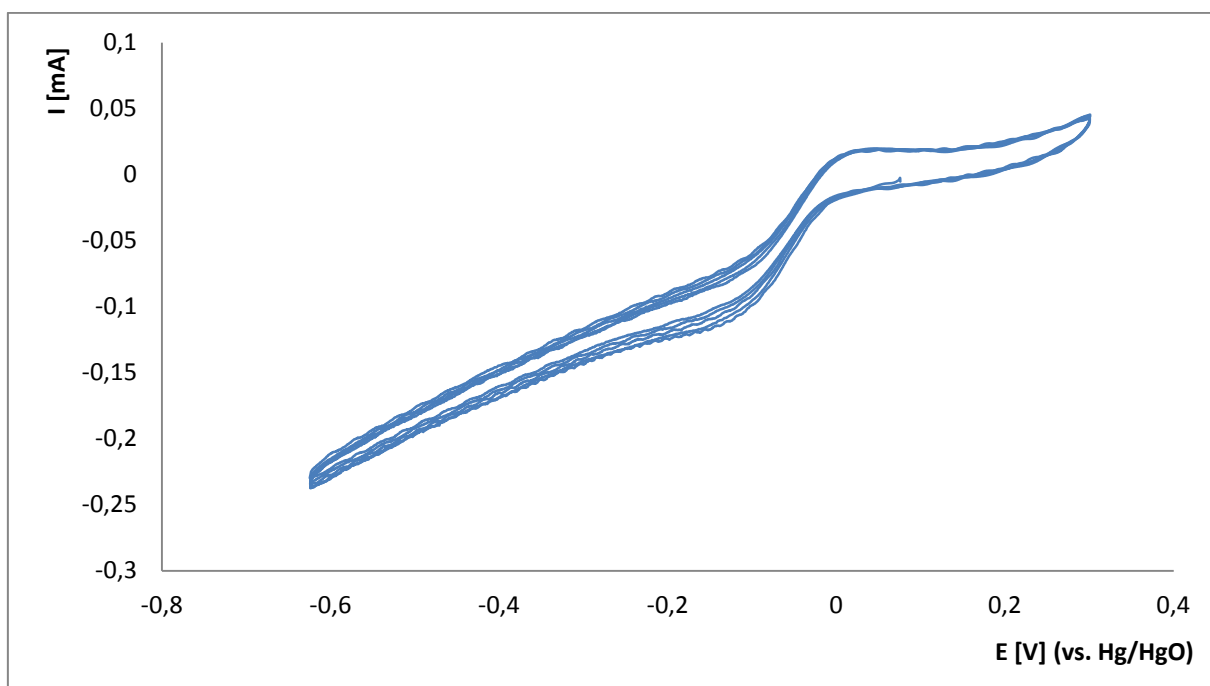
Obrázok 18: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$ pri scan rate 1 mV/s



Obrázok 19: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Mn}$ pri scan rate 1 mV/s



Obrázok 20: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Ni}$, pri scan rate 1 mV/s



Obrázok 21: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$, pri scan rate 1 mV/s

Na priložených priebehoch je viditeľné potvrdenie teórie, že pri nižších rýchlostiach scan rate je katalytická vlna viditeľnejšia ako pri vyšších. Výraznú katalytickú vlnu môžeme vidieť na priebehoch so scan rate 1 mV/s a 100 $\mu\text{V/s}$. Pri rýchlosti 100 $\mu\text{V/s}$ je však tiež viditeľná

výrazne rozdielna trajektória priebehov pri rôznych cykloch, preto boli na logaritmickú analýzu zvolené práve priebehy s rýchlosťou nárastu potenciálu 1 mV/s.

Zaujímavá situácia nastala pri meraní manganičitého katalyzátora s horčíkovým dopantom, kedy je na voltametrickej krivke vidieť koleno, signalizujúce začiatok katalytickej reakcie. Krivka však pokračuje s lineárnym poklesom bez následného vyrovňania, čo znemožnilo výpočet kinetických parametrov pomocou logaritmickej analýzy. Z toho dôvodu nie sú hodnoty $E_{1/2}$ a I_{lim} uvedené. Pri skúške na palivovom článku ale katalyzátor preukázal funkčnosť.

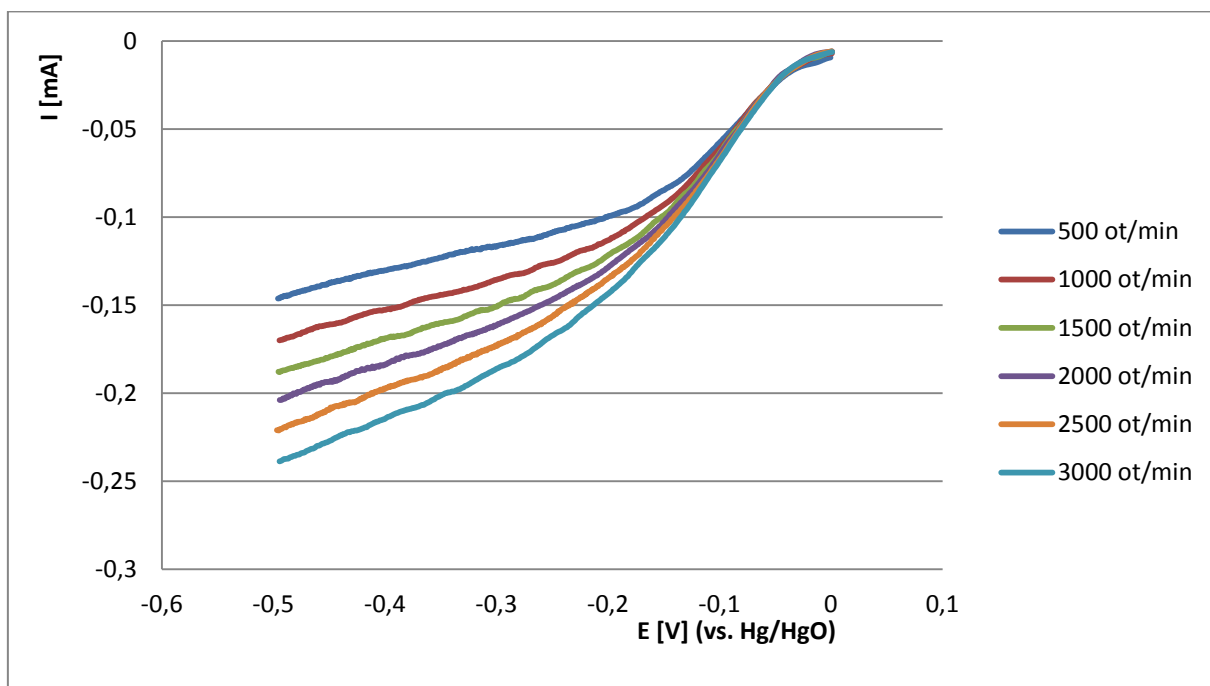
5.4 Hydrodynamické meranie

Meranie pomocou RDE s využitím hydrodynamickej teórie prebiehalo podobne ako meranie cyklickej voltametrie. Na hydrodynamiku bola využitá lineárna voltametria s rýchlosťou scan rate 1 mV/s. Táto rýchlosť bola vybraná na základe predchádzajúceho merania cyklickej voltametrie. Otáčky elektródy sa menili od 500 do 3000 ot./min, s krokom 500 ot./min. Medze lineárnej voltametrie boli nastavené na -0,5 až 0,2 V. Pomocou teórie hydrodynamiky sa zisťovali kinetické koeficienty pre vysoké a nízke prepätia, b_1 a b_2 . Výsledné parametre sú zobrazené v Tabuľka 4.

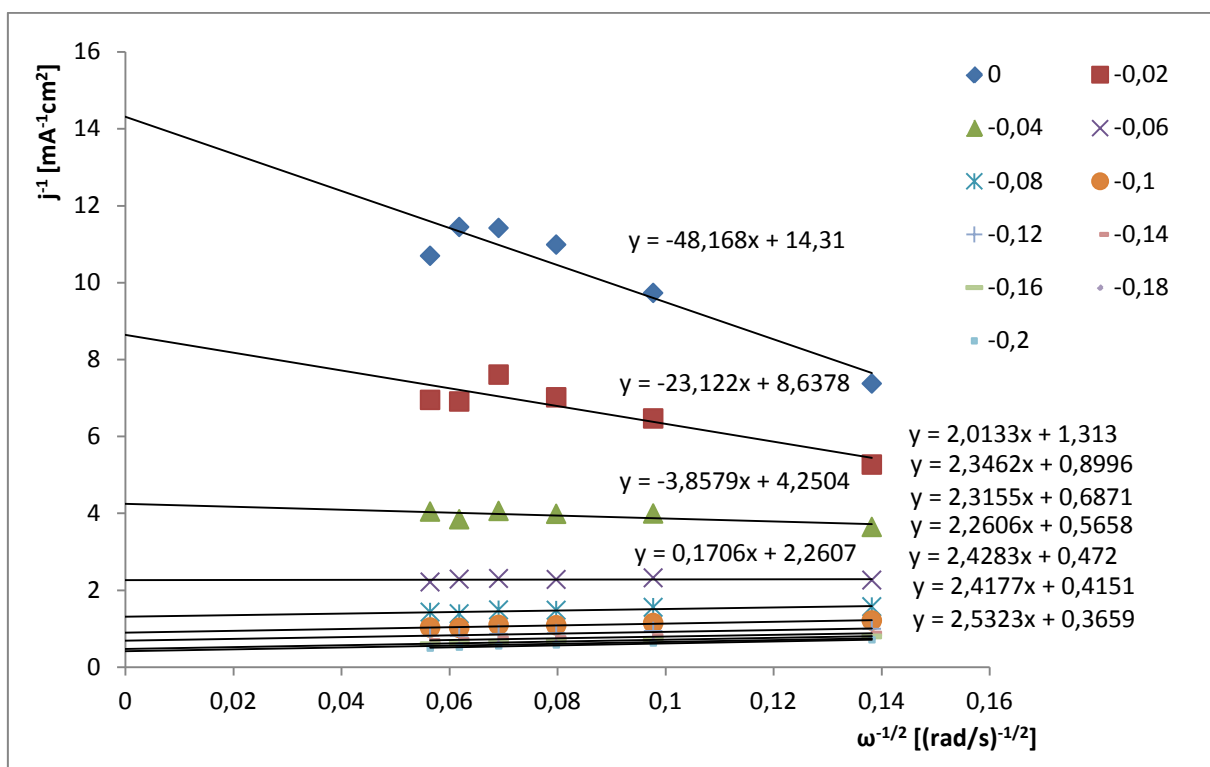
Tabuľka 4: Koeficienty pre vysoké a nízke prepätia

	b_1	b_2
	[V/dec]	
MnO ₂	-0,09149	-0,28322
MnO ₂ +Mg	--	--
MnO ₂ +Mn	-0,11323	-0,18137
MnO ₂ +Ni	-0,20978	-0,42515
MnO ₂ +Zn	-0,07175	-0,24316
Platina	-0,06023	-0,12418

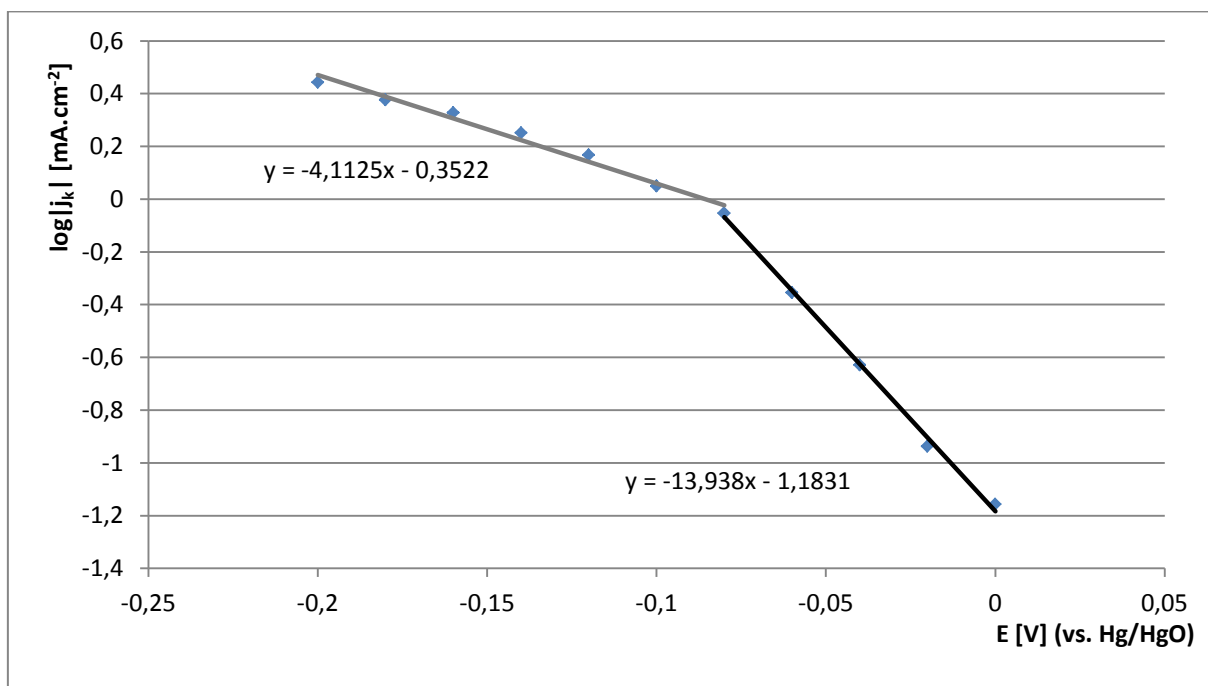
Najlepšie kinetické koeficienty pri vysokom prepätí dosiahol katalyzátor MnO₂ + Zn, ktoré sa približovali ku kinetickým koeficientom platiny. Výsledný priebeh hydrodynamického merania a následného spracovania je zobrazený na Obrázok 22 až Obrázok 24. Ostatné výsledky sú zobrazené v Prílohe 2.



Obrázok 22: Lineárny voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$ pri rôznych otáčkach RDE, scan rate 1 mV/s



Obrázok 23: Kouteckého-Levičov graf pre materiál $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$



Obrázok 24: Tafelov graf pre materiál $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$

Podobne ako pri meraní cyklickej voltametrie, ani pri RDE katalyzátor $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$ nemal viditeľnú redukčnú vlnu kyslíku, krivka závislosti prúdu na vloženom potenciáli bola takmer lineárna. Z toho dôvodu nebolo možné vykonať výpočet kinetických parametrov b_1 a b_2 .

5.5 Meranie v palivovom článku

Po kompletácii palivového článku bol na jeho vstupy napojený prísun paliva a oxidovadla v plynnom skupenstve. Vodík na anódu s platínovým katalyzátorom, kyslík na katódu s MnO_2 katalyzátorom. Po pripojení prívodu plynov sa nechal palivový článok niekoľko minút ustáliť. Zátťaž bola realizovaná formou odporovej kaskády. Všetky vzorky v palivovom článku sa ustalovali na zátäži s hodnotou $112,5 \Omega$.

Po ustálení bola odporová kaskáda odpojená a bola pripojená meracia karta H-TEC U103. Pomocou softwarového vybavenia boli zmerané A-V charakteristiky a výkonové charakteristiky jednotlivých vzoriek, pri izbovej teplote ($25 - 27^\circ\text{C}$), 50°C a 80°C . každé meranie bolo prevedené trikrát, s prestávkou medzi meraniami 2 minúty.

Pri zahrievaní palivového článku na požadovanú teplotu bol článok napojený na odporovú kaskádu, aby sa dal regulovať jeho výkon, teda aby sa tvorilo ideálne množstvo vody pre správnu funkčnosť membrány.

Výber najlepších hodnôt na základe výkonu zo všetkých nameraných dát rôznych katalytických materiálov pri rôznych teplotách je uvedený v Tabuľka 5. Namerané hodnoty všetkých katalytických materiálov pri meraných teplotách sú zobrazené v Tabuľka 6 až Tabuľka 8.

Tabuľka 5: Výber najlepších výsledkov z nameraných hodnôt rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri teplotách 25 – 80 °C

	T_pmax	U₀	I_{max}	U_pmax	I_pmax	P_{max}
	[°C]	[mA/cm ²]	[V]	[mA/cm ²]	[mW/cm ²]	[mA/cm ²]
MnO ₂	50	0,75	16,02	0,50	8,38	4,19
MnO ₂ + Mg	80	0,71	15,29	0,51	8,74	4,46
MnO ₂ + Mn	80	0,68	9,83	0,44	6,19	2,73
MnO ₂ + Ni	80	0,74	13,84	0,49	8,01	3,91
MnO ₂ + Zn	50	0,66	10,92	0,41	5,83	2,40
Pt + PVA	50	0,82	9,83	0,52	6,19	3,24
Pt + Nafion 115	80	0,74	134,73	0,23	73,92	17,25

Tabuľka 6: Výsledky merania rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri izbovej teplote (25 – 27 °C)

	U₀	I_{max}	U_pmax	I_pmax	P_{max}
	[V]	[mA/cm ²]	[V]	[mA/cm ²]	[mW/cm ²]
MnO ₂	0,74	15,66	0,40	8,74	3,54
MnO ₂ + Mg	0,59	7,65	0,42	4,37	1,85
MnO ₂ + Mn	0,40	4,37	0,23	2,91	0,68
MnO ₂ + Ni	0,58	9,83	0,38	5,46	2,09
MnO ₂ + Zn	0,61	9,83	0,40	5,46	2,17
Pt + PVA	0,80	8,74	0,54	4,73	2,57
Pt + Nafion 115	0,75	89,94	0,17	43,70	7,47

Tabuľka 7: Výsledky merania rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri teplote 50 °C

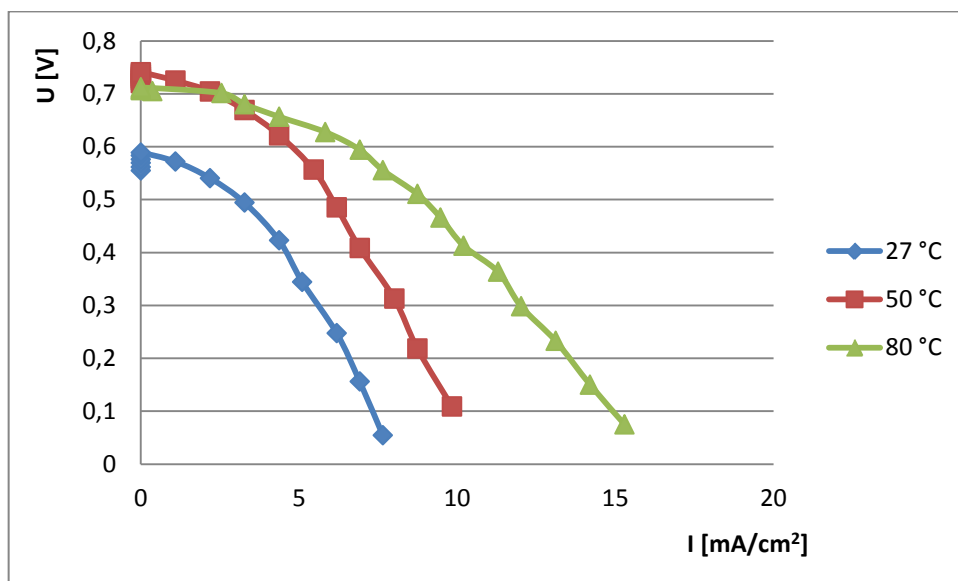
	U₀	I_{max}	U_pmax	I_pmax	P_{max}
	[V]	[mA/cm ²]	[V]	[mA/cm ²]	[mW/cm ²]
MnO ₂	0,75	16,02	0,50	8,38	4,19
MnO ₂ + Mg	0,74	9,83	0,56	5,46	3,04
MnO ₂ + Mn	0,40	4,73	0,27	2,91	0,80
MnO ₂ + Ni	0,62	9,83	0,38	6,55	2,46
MnO ₂ + Zn	0,66	10,92	0,41	5,83	2,40
Pt + PVA	0,82	9,83	0,52	6,19	3,24
Pt + Nafion 115	0,77	126,72	0,21	65,91	13,99

Tabuľka 8: Výsledky merania rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri teplote 80 °C

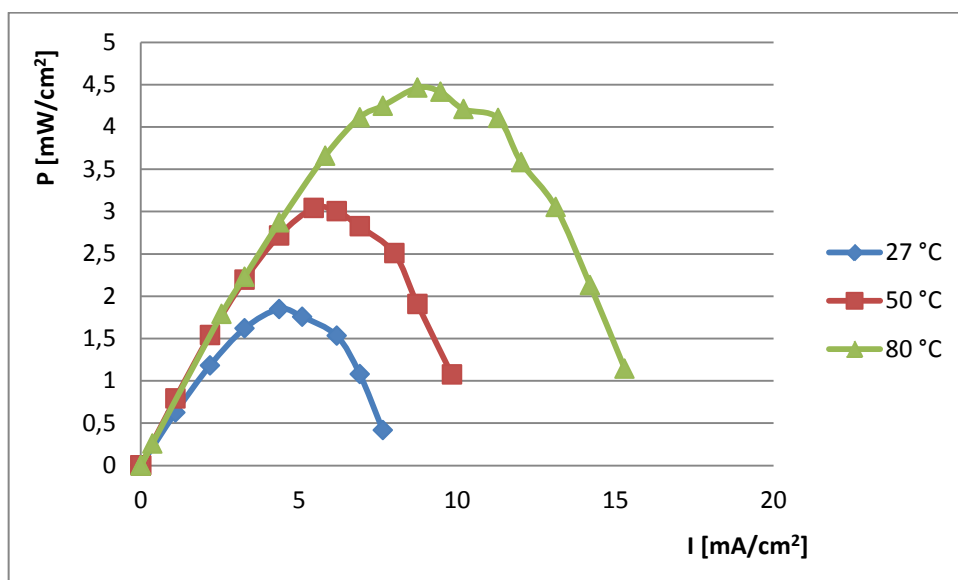
	U_0	I_{\max}	$U_{p_{\max}}$	$I_{p_{\max}}$	P_{\max}
	[V]	[mA/cm ²]	[V]	[mA/cm ²]	[mW/cm ²]
MnO ₂	0,56	11,65	0,35	6,19	2,19
MnO ₂ + Mg	0,71	15,29	0,51	8,74	4,46
MnO ₂ + Mn	0,68	9,83	0,44	6,19	2,73
MnO ₂ + Ni	0,74	13,84	0,49	8,01	3,91
MnO ₂ + Zn	0,44	9,83	0,29	4,73	1,39
Pt + PVA	0,69	7,65	0,53	3,64	1,92
Pt + Nafion 115	0,74	134,73	0,23	73,92	17,25

Treba podotknúť, že namerané výsledky absolútne nesúhlasia s výsledkami predpokladanými, na základe publikácie [23]. Pre porovnanie, výkon nameraný na PVA membráne 1.8.5. s platinovým katalyzátorom na oboch elektródach bol podľa uvedenej publikácie 82 mW/cm². V mnou prevedenom meraní dosiahol výkon maximálnu hranicu 3,24 mW/cm², za rovnakých podmienok, teda pri teplote 50 °C, rovnakej veľkosti elektród a rovnakého paliva a okysličovadla. Na základe merania s rovnakými elektródami s rovnakým nanoseným platinovým katalyzátorom, ale použitou komerčnou membránou Nafion 115, môžeme konštatovať, že platina na elektródach bola nanosená správne a problém bol v samotných PVA membránach. Boli vyrobené tri várky, dve s typmi 1.8.4., 1.8.5. a 1.8.6., a tretia iba s typom 1.8.4., pričom z každého typu boli vyrobené 2 vzorky. Všetky vzorky boli premerané, pričom ani jedna nedosahovala požadované parametre, vybraná nakoniec bola membrána s označením 1.8.4, z dôvodu najlepších hodnôt napätia a prúdu na záťaži 112,5 Ω spomedzi vytvorených troch typov. Membrána tak vykazovala výkonovú hustotu len 4% v porovnaní s predchádzajúcou publikáciou [23]. Namerané výsledky teda nemajú z tohto hľadiska skutočnú výpovednú hodnotu o vlastnostiach a charakteristike katalyzátorov na báze MnO₂.

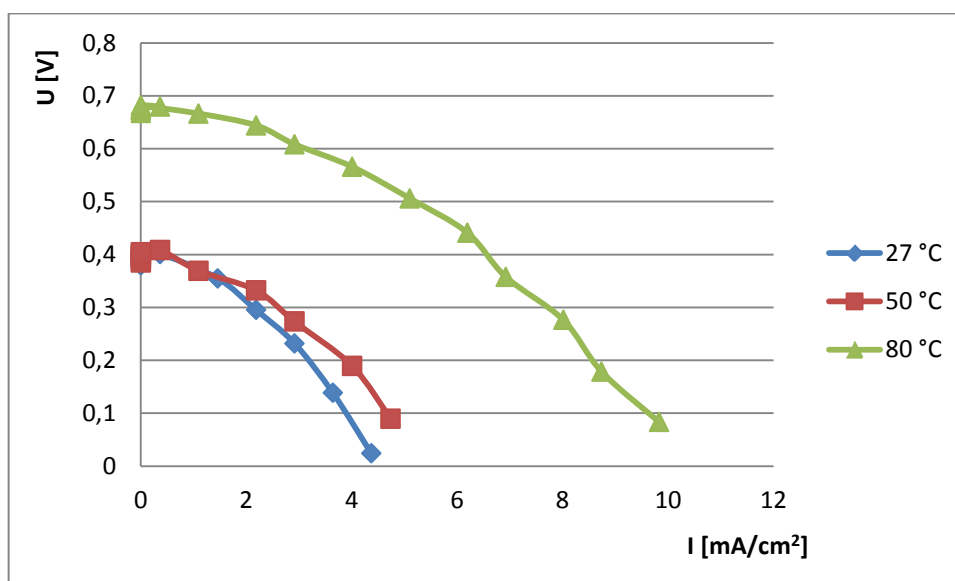
Priebehy pre vzorky MnO₂ + Mg a MnO₂ + Mn sú zobrazené na Obrázok 25 až Obrázok 28. Priebehy pre ostatné katalytické materiály sú zobrazené v Prílohe 3.



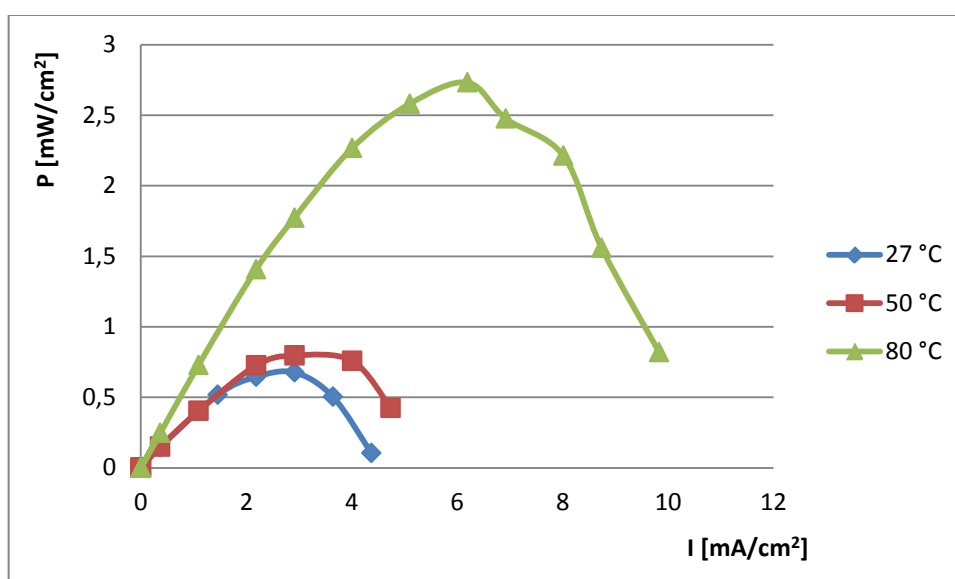
Obrázok 25: U-I charakteristika katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách



Obrázok 26: Závislosť výkonu na prúde katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách



Obrázok 27: U-I charakteristika katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mn}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách



Obrázok 28: Závislosť výkonu na prúde katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mn}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách

Najvyšší výkon zo všetkých meraných katalytických materiálov na báze oxidu manganičitého dosiahol prekvapivo $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$. Tento výsledok dosiahol pri teplote 80 °C, pričom sa vyznačoval pomerne veľkou teplotnou závislosťou. Pri 50 °C už dosahoval lepšie parametre katalyzátor MnO_2 bez dopantu, ktorý sa oproti horčíkovému dopantu vyznačoval veľmi malou teplotnou závislosťou.

Zvláštny jav nastal pri katalyzátore s mangánovým dopantom (Obrázok 27), kedy palivový článok dosahoval pri teplotách 27 a 50 °C veľmi nízke výkonové hustoty, okolo

0,8 mW/cm². Pri zahriatí na 80 °C však výkon skokovo narástol na viac než 2,7 mW/cm², teda takmer o 350%.

Pri celkovom hodnotení katalytických materiálov MnO₂ bola rôzna teplotná závislosť charakteristík pre rôzne materiály. Niektoré materiály dosiahli najvyšších výkonov pri 50 °C, iné pri 80 °C, pri izbovej teplote žiaden. Existuje viacero faktorov, ktoré mohli tento jav spôsobiť:

- **Nárast aktivity katalyzátora vplyvom zvyšujúcej sa teploty** – môžeme si všimnúť, že na všetkých priebehoch všetkých meraných materiálov je medzi izbovou teplotou a 50 °C výkonový nárast. To naznačuje, že aktivita katalyzátora naozaj rastie úmerne s teplotou.
- **Vysušanie membrány pri vyšších teplotách** – je známym faktom, že membrána musí byť pre svoju správnu činnosť správne zvlhčená. Pri vysokých teplotách dochádza k rýchlejšiemu odparovaniu vody, preto je tendencia vysušenia membrány. Odpadovým produktom palivového článku je voda, pri teplote 80 °C však vyparovanie prevyšuje jej tvorbu aj pri najvyšších prúdoch v skratovom režime a membrána sa vysúša a jej výkon klesá takmer až na nulové hodnoty.
- **Zavodnenie membrány** – veľké množstvo vody palivovému článku neprospieva a znižuje jeho výkon. K zavodneniu mohlo dôjsť už pri samotnej výrobe MEA štruktúry, kedy po oplachu membrány destilovanou vodou nemusela veľká časť vody stiecť a priložená elektróda ju následne nasala, pričom následne udržiavala zvýšenú vlhkosť. Zvýšená vlhkosť mohla byť tiež produktom príliš vysokého pracovného prúdu nastaveného pri zahrievaní.

Pri meraní charakteristík sa mohli vyskytnúť všetky tri faktory. Aj keď pri zahrievaní bola snaha vysychanie a zavodňovanie regulovať vhodným nastavením pracovného prúdu pomocou odporovej kaskády, v niektorých prípadoch sa pokles prúdu nedal zastaviť. Či je zoslabenie katalytickej aktivity vplyvom rastúcej teploty možné, je ťažké odhadovať.

5.6 Porovnanie výsledkov voltametrických techník a merania na palivovom článku

Hodnoty namerané pomocou metódy cyklickej voltametrie a hydrodynamiky, by mali korešpondovať s výsledkami nameranými na palivovom článku.

Onset potenciál (E_{ON}) by mal zodpovedať napätiu na elektróde, v našom prípade katóde. Pokiaľ uvažujeme zápornú elektródu v palivovom článku ako konštantnú a pre všetky merané vzorky rovnakú, mal by rozdiel onset potenciálov rôznych katalytických materiálov odpovedať rozdielu napätí naprázdno pre rovnaké materiály pri meraní v palivovom článku.

Limitný prúd I_{lim} konkrétneho materiálu by mal odpovedať maximálnemu prúdu rovnakého materiálu dosiahnutom na palivovom článku. Porovnanie týchto hodnôt je uvedené v Parametre pre porovnanie boli použité z merania v palivovom článku pri teplote 50 °C.

Tabuľka 9. Parametre pre porovnanie boli použité z merania v palivovom článku pri teplote 50 °C.

Tabuľka 9: Porovnanie hodnôt nameraných v palivovom článku a voltametrickými metódami

	U_0	E_{ON}	I_{max}	I_{lim}
	[mV]	[mV]	[mA/cm ²]	[mA/cm ²]
MnO ₂	750	-12,06	16,02	1321,34
MnO ₂ + Mg	740	-46,31	15,29	--
MnO ₂ + Mn	400	-23,12	9,83	848,83
MnO ₂ + Ni	620	-30,52	13,84	691,79
MnO ₂ + Zn	660	-14,04	10,92	1343,98
Pt + PVA	820	-29,96	9,83	880,06
Pt + Nafion 115	770	-29,96	134,73	880,06

Tabuľka 10: Vzostupné zoradenie materiálov podľa napätia naprázdno a onset potenciálu

U_0	Pt + PVA	MnO ₂	MnO ₂ + Mg	MnO ₂ + Zn	MnO ₂ + Ni	MnO ₂ + Mn
E_{ON}	MnO ₂	MnO ₂ + Zn	MnO ₂ + Mn	Pt + PVA	MnO ₂ + Ni	MnO ₂ + Mg

Ako môžeme vidieť v Tabuľka 10, katalytické materiály boli zoradené podľa napätia naprázdno od najväčšieho po najmenšie, a hodnoty onset potenciálu od najkladnejšej hodnoty po najzápornejšiu. Poradie katalytických materiálov by malo byť podľa teórie rovnaké, teda materiál s najkladnejšou hodnotou onset potenciálu by mal dosahovať najväčšie napätie naprázdno. Môžeme však pozorovať, že napätie naprázdno vôbec nekorešponduje s onset potenciálom. Je pozoruhodné, že platínový katalyzátor by mal dosahovať nižšie napätie naprázdno, ako väčšina meraných manganičitých katalyzátorov, naopak, platina mangán výrazne prevyšuje.

Z hľadiska limitných prúdov a maximálnych nameraných prúdov môžeme v Tabuľka 9 vidieť, že hodnoty sa rádovo líšia. Vzájomný nesúlad prúdov je pravdepodobne spôsobený nesprávne fungujúcou membránou, použitou v palivovom článku.

Tabuľka 11: Parametre namerané pomocou voltametrických metód

	$E_{1/2}$	E_{ON}	I_{lim}	b_1	b_2
	[V]	[mV]	[A]	[V/dec]	
MnO ₂	-0,0657	-12,06	-0,0934	-0,09149	-0,28322
MnO ₂ +Mg	--	-46,31	--	--	--
MnO ₂ +Mn	-0,0690	-23,12	-0,0600	-0,11323	-0,18137
MnO ₂ +Ni	-0,06735	-30,52	-0,0489	-0,20978	-0,42515
MnO ₂ +Zn	-0,0590	-14,04	-0,0950	-0,07175	-0,24316
Platina	-0,0793	-29,96	-0,0432	-0,06023	-0,12418

Najlepší výsledok z hľadiska výkonovej charakteristiky dosiahol v palivovom článku materiál MnO₂ + Mg. Pri voltametrických meraniach však z jeho charakteristík nebolo možné určiť väčšinu parametrov, pomocou ktorých by sa dal porovnávať. Tiež je nutné podotknúť, že tento výsledok dosiahol pri teplote 80 °C, ktorá má nepriaznivý vplyv na vysychanie membrány a jej využitie ako pracovnej teploty pre dlhodobé aplikácie, je diskutabilné.

Z voltametrických meraní, s prihliadnutím na onset potenciál a limitný prúd dosahovali najlepšie parametre katalyzátory MnO₂ a MnO₂ + Zn (viď Tabuľka 11). Pri skúške v palivovom článku pri teplote 50 °C, s prihliadnutím na výkonovú charakteristiku dosiahol materiál MnO₂+ Zn druhý najhorší výsledok, pri teplote 80 °C najhorší. Naopak, katalyzátor MnO₂ dosiahol pri meraní v palivovom článku pri teplote 50 °C najlepší výsledok (viď Tabuľka 7). Na základe vykonaných meraní je možné MnO₂ zhodnotiť ako najlepší z meraných neplatinových katalytických materiálov. Medzi najhoršie sa zaraďujú MnO₂ + Zn a MnO₂ + Mn, ktoré dosahovali veľmi podobné výsledky.

V porovnaní s platinovým katalyzátorom na rovnakej PVA membráne dosiahol MnO₂ lepšie hodnoty prúdovej a výkonovej hustoty, napätie naprázdno dosahoval vyššie platinový katalyzátor. Vo voltametrických meraniach dosiahol MnO₂ výrazne kladnejší onset potenciál a vyšší limitný prúd. Platinový katalyzátor dosahoval vyšší polvlnný potenciál a kladnejšie kinetické parametre b_1 a b_2 , viď Tabuľka 11.

6 Záver

V bakalárskej práci sme sa zamerali na meranie charakteristík neplatinového katalyzátora na báze MnO_x s prídavkami rôznych dopantov, a to metódou cyklickej voltametrie s využitím teórie hydrodynamiky, a meraním v palivovom článku. Jej cieľom bolo otestovať manganičité katalyzátory s prídavkami dopantu v palivovom článku, na PVA membráne. Tiež bolo cieľom zistiť, či sú merané charakteristiky oboma metódami ekvivalentné. V neposlednom rade boli porovnávané výkonnosti a vlastnosti manganičitých katalyzátorov oproti platine.

Meraním voltametrickými metódami sa pre merané materiály určili hodnoty polvlnného potenciálu $E_{1/2}$, onset potenciálu E_{ON} , limitného prúdu I_{lim} a kinetických koeficientov b_1 a b_2 .

Pri meraní v palivovom článku sa určovali hodnoty napätia naprázdno U_0 , maximálnej prúdovej hustoty I_{max} , maximálnej výkonovej hustoty P_{max} a napätia a prúdovej hustoty pri maximálnej výkonovej hustote, $U_{p_{\text{max}}}$ a $I_{p_{\text{max}}}$.

Z nameraných hodnôt voltametrickými metódami sme ako katalytické materiály s veľmi dobrými charakteristikami vybrali MnO_2 a $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$. V parametroch E_{ON} a I_{lim} dosahovali dokonca lepšie hodnoty ako platinový katalyzátor.

Pri meraní v palivovom článku sa vyskytla komplikácia vo forme membrány, nedosahujúcej požadované parametre. Membrána bola vybraná na základe publikácie [23], kde dosahovala veľmi dobré výsledky s výkonovou hustotou 82 mW/cm^2 . Nami použitá membrána dosiahla za rovnakých podmienok výkonovú hustotu len $3,24 \text{ mW/cm}^2$. Tento nedostatok sa v priebehu práce nepodarilo odstrániť, preto publikované výsledky meraní v palivovom článku nevyjadrujú exaktné vlastnosti katalyzátorov na báze MnO_x . Podľa predpokladov je však možné porovnať vlastnosti katalyzátorov s prímiesou rôznych dopantov, ak sú zabezpečené rovnaké podmienky. Na základe tohto predpokladu boli zmerané všetky pripravené vzorky a porovnané medzi sebou a tiež s komerčným platinovým katalyzátorom.

Meraním v palivovom článku sa katalyzátor MnO_2 svojou výkonovou charakteristikou zaradil medzi najlepšie ohodnotené materiály, $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$ a $\text{MnO}_2 + \text{Mn}$ preukázali najhoršie vlastnosti spomedzi meraných materiálov. Platinový katalyzátor bol manganičitými katalyzátormi prekonaný v oblasti výkonovej hustoty a maximálnej prúdovej hustoty.

Z hľadiska porovnania nameraných charakteristík pomocou voltametrických metód a meraním v palivovom článku, nastali taktiež veľké rozdiely. Onset potenciál by mal mať priamy súvis s napätím palivového článku naprázdno. V skutočnosti však nebol súvis v nami prevedenom meraní objavený. Rovnaký problém nastal s limitným prúdom nameraným cyklickou voltametriadou, ktorý by mal súhlasiť s maximálnym prúdom nameraným na palivovom článku. V skutočnosti boli prúdy namerané na palivovom článku rádovo nižšie. Tieto nezrovnalosti sú pravdepodobne spôsobené nesprávnou fungujúcou membránou.

V budúcich prácach je sa potrebné zamerať na prípravu plne funkčnej membrány a tiež previesť merania, na potvrdenie alebo vyvrátenie výrazne rozdielnych charakteristík medzi meraním voltametrickými metódami a meraním v palivovom článku.

7 Zoznamy

7.1 Zoznam obrázkov

Obrázok 1: a) Štruktúra α - MnO_2 s dvojíťmi väzbami MnO_6 , b) štruktúra β - MnO_2 s jednoduchými väzbami MnO_6	15
Obrázok 2: Lineárny voltamogram MnO_2 (—) a grafitovej (····) elektródy v 6 M roztoku KOH s prístupom vzduchu (1) alebo argónu (2) [15]	16
Obrázok 3: Potenciál MnO_2 pri vybíjaní v argónovej atmosfére a oxidácii v kyslíkovej atmosfére [15]	17
Obrázok 4: Základné rozdelenie alkalických membrán pre palivové články [17]	19
Obrázok 5: A) Časový priebeh potenciálu na elektróde pri cyklickej voltametrii, B) Krivka s prúdovými píkmi pri rôznych rýchlostiach zmeny polarizácie [17]	24
Obrázok 6: A) Miesta rôznych dôležitých potenciálov na cyklickom voltamograme, B) Cyklický voltamogram pri rôznych rýchlostiach zmeny polarizácie [18]	25
Obrázok 7: Schematické znázornenie elektródového systému: A) dvojelektrodový systém, B) trojelektrodový systém, C) usporiadanie elektród v meracej nádobe [20]	25
Obrázok 8: Rotačná disková elektróda [20]	26
Obrázok 9: Znázornenie kinetických parametrov $E_{1/2}$, E_{on} , I_{lim} , a αn [22]	28
Obrázok 10: Závislosť prúdu pretekajúceho elektródou na vloženom potenciáli pri rôznych otáčkach elektródy.	30
Obrázok 11: Kouteckého-Levičov graf so zobrazenými koeficientmi b.....	30
Obrázok 12: Tafelov graf so zobrazenými rovnicami regresných priamok.	31
Obrázok 13: MEA štruktúra položená na grafitovej doske zakrytej izoláciou.....	35
Obrázok 14: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 50 mV/s	37
Obrázok 15: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 10 mV/s	37
Obrázok 16: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 1 mV/s	38
Obrázok 17: Cyklický voltamogram materiálu MnO_2 pri scan rate 100 $\mu\text{V/s}$	38
Obrázok 18: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$ pri scan rate 1 mV/s	39
Obrázok 19: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Mn}$ pri scan rate 1 mV/s	39
Obrázok 20: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Ni}$, pri scan rate 1 mV/s.....	40
Obrázok 21: Cyklický voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$, pri scan rate 1 mV/s	40
Obrázok 22: Lineárny voltamogram materiálu $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$ pri rôznych otáčkach RDE, scan rate 1 mV/s.....	42
Obrázok 23: Kouteckého-Levičov graf pre materiál $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$	42
Obrázok 24: Tafelov graf pre materiál $\text{MnO}_2 + \text{Zn}$	43

Obrázok 25: U-I charakteristika katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách	46
Obrázok 26: Závislosť výkonu na prúde katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mg}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách	46
Obrázok 27: U-I charakteristika katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mn}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách	47
Obrázok 28: Závislosť výkonu na prúde katalyzátora $\text{MnO}_2 + \text{Mn}$ pri meraní v palivovom článku pri rôznych teplotách	47

7.2 Zoznam tabuliek

Tabuľka 1: Látky použité na prípravu katalytických materiálov	32
Tabuľka 2: Množstvo látok použitých pri výrobe PVA membrán	33
Tabuľka 3: Výsledky logaritmickej analýzy pre merané katalytické materiály cyklickou voltametrou	36
Tabuľka 4: Koeficienty pre vysoké a nízke prepätia	41
Tabuľka 5: Výber najlepších výsledkov z nameraných hodnôt rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri teplotách 25 – 80 °C	44
Tabuľka 6: Výsledky merania rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri izbovej teplote	44
Tabuľka 7: Výsledky merania rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri teplote 50 °C	44
Tabuľka 8: Výsledky merania rôznych katalytických materiálov v palivovom článku pri teplote 80 °C	45
Tabuľka 9: Porovnanie hodnôt nameraných v palivovom článku a voltametrickými metódami	49
Tabuľka 10: Vzostupné zoradenie materiálov podľa napätia naprázdno a onset potenciálu ...	49
Tabuľka 11: Parametre namerané pomocou voltametrických metód	50

7.3 Zoznam skratiek

PEMFC – palivový článok s protónovo výmennou membránou (proton exchange membrane fuel cell)

DMFC – metanolový palivový článok (direct methanol fuel cell)

AFC – alkalický palivový článok (alkaline fuel cell)

MEA – sústava membrány a elektród (membrane electrode assembly)

PVA – polyvinyl alkohol

RDE – rotačná disková elektroda (rotating disk electrode)

PTFE – polytetrafluóretylén (teflón)

7.4 Zoznam použitej literatúry

1. PORŠ, Z. *Palivové články* [online]. 2002. Dostupné také z: <http://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>
2. BAGOTSKY, V. *Fuel cells: Problems and Solutions* [Fuel cells]. 1st ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley, c2009, xvi, 320 s. s.. ISBN 978-0-470-23289-7.
3. OLSON, T. S. K. CHAPMAN a P. ATANASSOV. Non-platinum cathode catalyst layer composition for single Membrane Electrode Assembly Proton *Journal of Power Sources* [online]. 2008, **183** (2), 557-63. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.016>.
4. WAGNER, F. H. GASTEIGIER a S. YAN. *What performance would non-pt cathode catalysts need to achieve to be practical for transportation?* ... [online]. Dostupné také z: http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fred_wagner.pdf
5. ZHANG, J. et al. Progress in non-platinum catalysts with applications in low temperature fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis* [online] [online]. 2013, **34** (6), 1051-65. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60588-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60588-9).
6. General Information about Catalysts. *Vineeth Chemicals* [online]. [cit. 2013-11-30]. Dostupné z: http://www.vineethchemicals.com/genral_information_about_catalyst.html
7. MUND, K. Titanium-Containing Raney Nickel Catalyst for Hydrogen Electrodes in Alkaline Fuel Cell Systems. *Journal of The Electrochemical Society*. 1977, **124** (1). DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.2133234>.
8. Chelation. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* [Online]. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009 [cit. 2014-06-02]. DOI 10.1351/goldbook.C01012. Dostupné z: <http://goldbook.iupac.org/C01012.html>
9. MATLÁKOVÁ, J. *Mangan a jeho sloučeniny*. Brno: 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce RNDr. Ivana Pilátová, CSc. 32 s..
10. XU, M.W. a S.J. BAO. Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor. In: CARBONE, R. *Energy storage in the emerging era of smart grids*. Rijeka: InTech. ISBN 978-953-307-269-2.
11. GAO, H. Z. LI a X. QIN. Synthesis of carbon microspheres loaded with manganese oxide as air. *Journal of Power Sources*. 2014, č. 248, s. 565-69. DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.09.033.
12. DEVARAJ, S. a N. MUNICHANDRAIAH. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, **112** (11), 4406-17. DOI 10.1021/jp7108785.
13. KALUBARME, R. S. et al. Catalytic characteristics of MnO₂ nanostructures for the O₂ reduction process. *Nanotechnology*. 2011, **22** (39). DOI 10.1007/978-1-4613-1941-2_52.

14. OWEN, M. P. G. A. LAWRENCE a S. W. DONNE. An electrochemical quartz crystal microbalance study into the deposition of manganese dioxide. *Electrochimica Acta*. 2007, **52** (14), 4630-39.
15. CAO, Y. L. et al. The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003, č. 557, s. 127-34. DOI 10.1016/s0022-0728(03)00355-3.
16. MERLE, G. et al. New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science* [online]. 2012, č. 409-410, s. 191-99. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.056>.
17. MERLE, G. M. WESSLING a K. NIJMEIJER. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, **377** (1-2), 1-35. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043>.
18. FISCHER, O. *Vybrané kapitoly z fyzikální chemie*. Brno: 1988.
19. VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Cyklická voltametrie: Laboratorní práce* [online]. Dostupné také z: https://vscht.cz/kat/download/lab_cyklovoltametrie.pdf
20. VOGNAR, J. *Hydrodynamika rotační diskové elektrody*. Brno: 2006. Vysoké učení technické v Brně.
21. NOVÁK, V. *Katalyzátory na bázi MnOx pro palivové články: Catalysts based on manganese dioxide for fuel cells* Brno: VUTIUM, 2009, 30 s. s.. ISBN 978-80-214-3813-2.
22. PODAL, P. *Studium vlastností katalyzátoru na bázi MnOx s využitím RRDE*. Brno: 2011. Diplomová práce. FEKT VUT v Brně. Vedoucí práce Ph.D doc. Ing. Vítězslav Novák. 62 s..
23. BENČÍK, O. *Iontoměničové membrány na bázi polyvinylalkoholu pro palivové články s polymerním elektrolytem*. Brno: 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D. 82 s..
24. PINE RESEARCH INSTRUMENTATION. Hydrodynamic voltametric theory. *Voltametry.net* [online]. 2011 [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: http://www.voltammetry.net/pine/rotating_electrode/theory

7.5 Zoznam príloh

Príloha 1 – Priebehy namerané cyklickou voltametrou

Príloha 2 – Namerané priebehy RDE a vyhodnotenie hydrodynamiky

Príloha 3 – Namerané charakteristiky materiálov v palivovom článku

Príloha 4 - CD